I. Über die Nitrierung und Bromierung des o-Biphenols.

II. Über einige Derivate des 1,5-Dioxynaphtalins.

III. Über die Konstitution des αα-Binaphtyls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

überreicht der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LOUIS FRISCHAUER

Professor der Chemie aus Wien.

WIEN, 1908.

Druck von Karl Schnabl & Co. Wien, XVI., Hubergasse 12.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546418_0110

I. Über die Nitrierung und Bromierung des o-Biphenols.

II. Über einige Derivate des 1,5-Dioxynaphtalins.

III. Über die Konstitution des αα-Binaphtyls.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doktorwürde

überreicht der

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

der

UNIVERSITÄT BASEL

von

LOUIS FRISCHAUER

Professor der Chemie aus Wien.

ACAD. LUGD BAT. BIBL.

WIEN, 1908.

Druck von Karl Schnabl & Co. Wien, XVI., Hubergasse 12.

Genehmigt von der mathematisch-naturwissenschaftlichen Abteilung der philosophischen Fakultät auf Antrag der Herren Professor Dr. H. RUPE und Professor Dr. R. NIETZKI.

BASEL, 7. Mai 1908.

PROF. DR F. ZSCHOKKE,
Dekan der philosoph. Fakultät.

Dem teuren Andenken
meiner entschlafenen Mutter

der Frau

Sophie Frischauer

in kindlicher Liebe
gewidmet.

Meinen geehrten Herren Professoren:

Herrn Prof. Dr. RUDOLF NIETZKI, Basel
„ Prof. Dr. HANS RUPE, Basel
„ Prof. Dr. PAUL FRIEDLÄNDER, Wien

unter deren Leitung die vorliegenden Arbeiten entstanden sind, sage ich für die mir gewährte Förderung und Unterstützung auch an dieser Stelle meinen herzlichsten Dank.

PARIS, 1. Dezember 1908.

Der Verfasser.

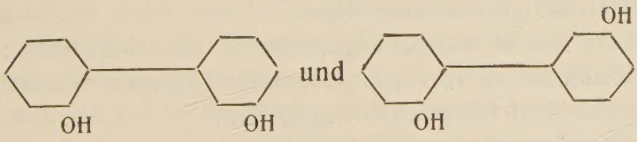
Theoretischer Teil.

Von der großen Zahl der theoretisch möglichen Biphenole sind bisher die nachstehend verzeichneten 7 Isomeren aufgefunden worden.

1) o-Biphenol	1883	v. Hodgekinson & Matthews	(Engl Soc. 43, 168)
2) m- „	1879	Barth & Schreder	(B 11, 1336)
3) p- „	1866	P. Griess	(J 1866 461)
4) 2,5 „		Borsche	(A 312, 221)
5) 3,x „		Häussermann & Teichmann	(B 27, 2107)
6) α „	(o-Biph'l?)	Barth	(A 156, 93)
7) δ „		Lincke	(J. pr. [2] 8,44)

doch sind von diesen wieder nur die 3 erstgenannten, symmetrisch konstituierten genauer bekannt und durch die Darstellung von Derivaten eingehender charakterisiert worden.

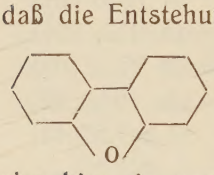
Nimmt man, wie dies nach den neueren Anschauungen üblich ist, für die beiden Phenolkerne der Biphenole freie Drehbarkeit um ihre Verbindungs-Achse an, so daß also Formeln wie:



nicht 2 verschiedenen, stellungsisomeren Verbindungen entsprechen, sondern nur 2 entgegengesetzte Schwingungsphasen eines und desselben Systems vorstellen, so wird durch diese Annahme die Zahl der zu erwartenden isomeren Derivate für

jedes der 3 symmetrischen Biphenole sehr veringert. Hiezu kommt als weitere Substitutions-Regelmäßigkeit die Neigung dieser Verbindungen zur Bildung heteronuclear-symmetrischer Bi- und Tetrasubstitutionsprodukte (in 22′ und 44′). Diesen Umständen ist es zuzuschreiben, dass man es hier mit relativ einfachen Substitutionsverhältnissen zu tun hat, während man bei der Untersuchung unsymmetrisch gebauter Biphenole wegen der großen Anzahl möglicher Varianten auf große Schwierigkeiten stößt.

Das o-Biphenol, dessen Untersuchung den Gegenstand der vorliegenden Arbeit bildet, wurde zum 1. male von Hodgekinson & Matthews[1]) im J. 1883 aus dem Rohfluoren durch Alkalischmelze dargestellt, u. zw. nahm man zur Erklärung dieser Umwandlung eine Oxydation unter dem Einfluß des Alkalis an. Erst im Jahre 1901 erbrachten Pf. Krämer & Weissgerber den Beweis, daß vollkommen gereinigtes Fluoren bei dieser Behandlung kein Biphenol gibt, sondern daß die Entstehung dieses Körpers dem Biphenylenoxyd:



zuzuschreiben ist, das ein steter Begleiter des Rohfluorens ist, und von dem das von den erstgenannten Bearbeitern benützte Material nicht befreit worden war. Es liegt also hier ein ganz ähnlicher Fall vor, wie der in der Geschichte der Entdeckung des Fuchsins[2]), das man bekanntlich lange Jahre hindurch für ein Oxydationsprodukt des Anilins hielt, bis 1874 Emil und Otto Fischer[3]) den Nachweis erbrachten, daß seine Bildung nur durch die Mitwirkung der im Rohanilin enthaltenen Toluidine zustande kommt, während reines Anilin bei der Oxydation gar kein Fuchsin, sondern nur indulinartige Produkte liefert.

Eine zweite Darstellungsmethode für o-Biphenol: Zusammenschmelzen von o-biphenyldisulfosaurem Kalium mit Kali wurde von Limpricht[4]) angegeben.

Herr Prof. P. Friedländer hatte die Freundlichkeit, mir 100,0 technisches o-Biphenol für meine Versuche zur Ver-

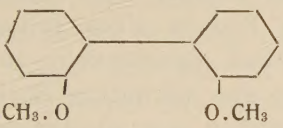
---

[1]) Engl. Soc. **43**, 168. [2]) Nathanson Renard 1854. [3]) A **194**, 242 [4]) A **261**, 332.

fügung zu stellen. Dieses Rohprodukt bildete eine graue, körnig kristallinische Masse von schwachem Geruch nach Phenol und von leichter Löslichkeit in den gewöhnlichen Lösungsmitteln. Nachdem ich es durch Extrahieren mit Ligroïn und mehrfaches Umkristallisieren möglichst gereinigt hatte, erhielt ich rein weiße Kristalle, die bei 104—105° konstant schmolzen, während der Schmelzpunkt für o-Biphenol von Limpricht mit 98°, von Krämer mit 109° angegeben wird.

Als Identitätsnachweis für die mir vorliegende Substanz benützte ich die Eisenchloridreaktion. — o-Biphenol gibt nämlich in wässriger Lösung mit Fe Cl_3 behandelt, eine rotviolette Färbung, m-Biphenol eine grüne, während p-Biphenol farblos bleibt.

Vollkommen sichergestellt habe ich die Konstitution meines Ausgangsmaterials durch die Darstellung seines Dimethyl-Aeters:



der mit dem von Jannasch & Kölitz[1]) auf einem ganz anderen Wege, nämlich durch Reduktion von Jodanisol mit Natriumdrat erhaltenen o-Biphenoldimethylaeter in der Kristallform und in allen sonstigen Eigenschaften übereinstimmt.

Grundverschieden ist meine Substanz hingegen von dem sogen. α-Biphenol[2]), das oft mit dem o-Biphenol verwechselt wurde und das auch von Beilstein[3]) als o-?-Biphenol registriert wird. Barth beschreibt loc. cit. den Dimethylaeter des α-Biphenols, der ja bei o-Stellung beider OH-Gruppen dem obgenannten Aeter ebenfalls gleichen müßte, als eine bei 310—320° siedende Flüssigkeit. Ebensowenig deckt sich die von mir aus reinem o-Biphenol dargestellte Disulfosäure mit der von Barth & Schreder[4]) aus α-Biphenol durch den gleichen Arbeitsvorgang erhaltenen Biphenoldisulfosäure. Das Ba- und Pb-Salz des o-Biphenols sind ungemein leichtlöslich in Wasser, die des α hingegen wasserunlöslich. Die beiden Sub-

[1]) B. 31, 1745. [2]) L. Barth A. 156, 93. [3]) II, 987 [4]) B 11, 1335

stanzen können also nicht identisch sein, und die gegenteiligen Literaturangaben sind zu streichen.

In eingehender Weise habe ich das Verhalten des o-Biphenols gegen Salpetersäure verschiedener Konzentration festgestellt. Die Theorie ließ die Bildung eines Dinitro- und eines Tetranitrokörpers erwarten, die durch den symmetrischen Eintritt von 2 resp. 4 Nitrogruppen ins Molekül entstehen sollten.

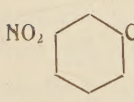
Magatti[1]), der das p-Biphenol bearbeitete, erhielt ebenfalls einen Di- und einen Tetranitrokörper, als er das p-Biphenol in eisessigsaurer Lösung mit 2 resp. 4 Mol. konz. HNO_3 behandelte.

Hier zeigte es sich nun, daß nur der Dinitrokörper des o-Biphenols durch direkte Nitrierung glatt erhalten werden kann. Ich isolierte ihn in hellgelben, büschelförmig angeordneten Nadeln vom F. P. 185 – 186°.

Behandelt man dagegen das o-Biphenol in Eisessiglösung mit der zur Bildung eines Tetranitrokörpers vorberechneten Menge konz. Salpetersäure (d = 1·4), so tritt bei gelindem Erwärmen eine stürmische Stickoxyde-Entwicklung ein, die das Kennzeichen einer oxydierenden Einwirkung der HNO_3 ist und man erhält statt eines einheitlichen Produktes ein schwer zu trennendes Kristallgemenge, bestehend: aus dem gesuchten Tetranitro-o-Biphenol (quadratische Kristalle) .... A, untermengt mit rhombischen Blättchen eines Oxydationsproduktes .... B.

Auf Grund der verschiedenen Löslichkeit der beiden Baryumsalze gelang es mir, diesen Stoff B von A zu scheiden. Das Ba-Salz von A ist in heissem Wasser unlöslich, das von B hingegen löslich.

Das Oxydationsprodukt B erwies sich nach Schmelzpunkt (173°) und Analyse als das bereits bekante:

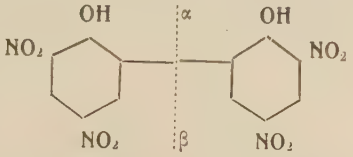


= 3,5 Dinitro-2 oxybenzol -1 Carbonsäure = (o + p Dinitrosalizylsäure) die von Hübner[2]) 1879 zuerst dargestellt wurde. Sowohl aus Salizylsäure, als auch aus o- oder p-Mononitrosalizylsäure entsteht bei direkter Nitrierung

[1]) **13,** I. 224 [2]) B. **12,** 1345.

stets nur diese Dinitrocarbonsäure; die Tendenz zu ihrer Bildung ist also auch im vorliegendem Falle leicht erklärlich.

Aber auch die Lagerung des Tetranitro-o-Biphenols (A) kann aus der Konstitution dieses Nebenprodukts gefolgert werden. Denn da diese Carbonsäure hier als Spaltungsprodukt des Tetranitro-o-Biphenols auftritt, so geht man wohl nicht fehl, wenn man auch in diesem Stoffe die Verteilung der 4 NO_2-Gruppen in analoger Weise (also in o- und p-Stellung zu jeder OH Gruppe) annimmt, entsprechend der Formel:



denn wäre die Einstellung der 4 Nitrogruppen auch nur in einem der beiden Ringe eine andere, so könnte die im Sinne der Geraden α β eintretende Spaltung nicht eine Carbonsäure in so großer Menge und Reinheit ergeben, sondern sie müßte zu 2 oder mehreren Oxydationsprodukten führen

Diese heftige Oxydationswirkung, die die Salpetersäure auf das o-Biphenol ausübt, steht in auffallendem Gegensatz zu ihrem Verhalten gegen das (im sonstigen ungemein ähnliche) p-Biphenol. Barth[1]) kommt in einer Abhandlung: „Über die Oxydation substituierter Phenole“ auf Grund seiner Versuche zu dem Ergebnis, daß das p-Biphenol nur durch $K_2 Cr_2 O_7$. nicht aber durch HNO_3 oxydiert werden könne. „Salpetersäure“, sagt Barth „wirkt auf eine Biphenollösung überhaupt nicht (oxydierend) ein.“

Zum Zwecke der Darstellung größerer Mengen des 22', 44'-Tetranitrobiphenols mußte ich nach einer anderen Methode suchen, bei welcher die Oxydationswirkung nicht so störend eingreift. Ich probierte zunächst die Nitrierung mit verdünnter Salpetersäure ($18^1/_2$ % Gehalt), erzielte aber damit keinen Erfolg. Die relativ große Menge Wasser, die hier der eisessigsauren Biphenollösungzuge führt wird, brachte schon in

---

[1]) B **13**, I 224 ff

der Kälte eine Ausfällung von unverändertem o-Biphenol hervor, das sich nun der Nitrierung entzog.

Da nun in vielen Fällen der gleichzeitige Eintritt mehrerer Nitrogruppen in ein Phenol durch schon vorhandene Sulfogruppen erleichtert wird, so ließ ich die verdünnte Salpetersäure statt auf das o-Biphenol, auf seine (S. 14 beschriebene) wasserlösliche Disulfonsäure einwirken und erhielt so mit Leichtigkeit dasselbe Tetranitroprodukt in analysenreiner Form und in guter Ausbeute.

Es stellt dicke, quadratische Tafeln von gelber Farbe vor, die sich in Laugen mit intensiv dunkelroter Farbe lösen und langsam erhitzt, bei 244—245° schmelzen, während sie bei raschem Erhitzen verpuffen. Bei den mit ihr angestellten Färbeversuchen erwies sich die Substanz als ein schwacher Säurefarbstoff, intensive, satte Farbtöne waren damit nicht zu erreichen.

Beide Nitrokörper gaben bei der in salzsaurer Lösung mittelst $Sn + Sn Cl_2$ vorgenommenen Reduktion farblose Aminokörper, deren Chlorhydrate in überschüssiger Salzsäure leichtlöslich sind. — Die Lösungen oxydierten sich an der Luft sehr rasch unter grauvioletter Verfärbung und beim darauffolgenden Ausfällen des Zinns gelang es nicht, eine einheitliche Substanz zu isolieren.

Ich wandte mich sodann der Untersuchung der Einwirkungsprodukte des Broms auf o-Biphenol zu.

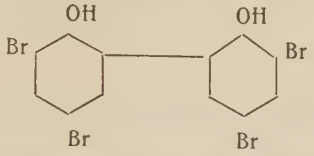
Bekannt ist die Leichtigkeit, mit der Phenol, selbst in den verdünntesten, wässrigen Lösungen auf Bromzusatz reagiert, es fällt ein weißer Niederschlag von symmetrisch substituiertem Tribromphenol aus. Es konnte prognostiziert werden, daß auch die beiden aneinandergeschweißten Phenolkerne des Biphenols sofort ein höheres Bromid von ähnlichen Eigenschaften ergeben werden.

Gordon[1]), der die Reaktionsbedingungen für Bromierungen eingehend studierte, fand, daß Brom bei seinem Eintritt in Phenole ausschliesslich diejenigen Stellen besetzt, die

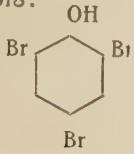
[1]) Ber 25 Ref, 747.

zur OH Gruppe o- oder p- ständig sind, also in 2, 4, 6 wenn (OH) in 1.

Wendet man diesen Satz auf das O-Biphenol an, so gelangt man zur Formel eines 22'44' Tetrabrombiphenols:



welche zur Lagerungsformel des o-Biphenols in derselben einfachen Symmetriebeziehung steht, wie die des Tribrom-phenols:

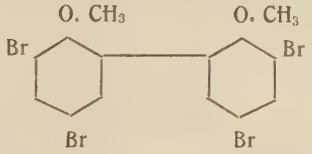


zur Formel des Phenols:

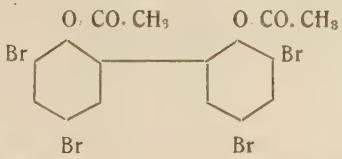
Ein solches Tetrabrombiphenol habe ich in großer Menge und in glatter Reaktion erhalten, als ich auf das in Eisessig gelöste o-Biphenol überschüssiges Brom unter gelindem Erwärmen einwirken ließ.

Es bildet geruchlose, weisse Kristalle vom Sm P: 202—203°, oft zu kugeligen Kristallstöcken verwachsen, die an der Luft rosarot anlaufen.

Mit Hilfe von Dimethylsulfat stellte ich aus dem in Natronlauge gelösten Tetrabrom-o-biphenol seinen Dimethyl-aeter:



in flachen Nadeln vom Schmelzpunkt 85° (aus Alkohol), und anderseits durch Vereinigung mit Essigsäureanhydrid ein Diazetylderivat



in gelblichen Kristallen vom Zersetzungspunkt 180—185° dar.

Magatti[1]) beschreibt ein interessantes Tetrabrom-p-diphenylchinon $\begin{matrix} C_6 H_2 . Br_2 . O \\ | \\ C_6 H_2 . Br_2 . O \end{matrix}$, das er beim Zusatz einiger Tropfen rauchender Salpetersäure zu einer 95° heißen, eisessigsauren Lösung von Tetrabrom-p-Biphenol in dichroïsierenden Kristallen erhielt.

Wiederholt man diesen Versuch mit o-Biphenol, so treten braune Dämpfe in großer Menge auf, die nicht nur aus Stickoxyden, sondern auch aus freiem Brom bestehen. (Weißer Niederschlag auf einem in $AgNO_3$ getauchten Glasstab.) Es geht also hier eine ganz andere Reaktion vor sich, als im ersten Falle, wahrscheinlich werden hier Bromatome gegen O oder gegen Nitrogruppen ausgetauscht. Der oxydative Abbau scheint ein sehr weitgehender zu sein; denn es konnten einheitliche, kristallisationsfähige Körper aus der Reaktionsmasse nicht isoliert werden.

Purgotti[2]), ein italienischer Hygieniker, fand gelegentlich mykologischer Untersuchungen, daß das Tribromphenol an antiseptischer und fäulnishemmender Wirkung sowohl die Karbolsäure, als das Thymol übertrifft und ihnen auch insoferne überlegen ist, daß es, in die Blutbahnen gebracht, keine (oder nur minimale) Giftwirkung äussert; er empfahl es demzufolge als Wunddesinficiens.

Auch dem obenbeschrieben Tetrabrom-o-Biphenol, dessen Konstitutionsformel durch die Verschweißung zweier Tribromphenolformeln entstanden gedacht werden kann, dürfte allem Anschein nach eine hohe bactericide Wirkung, nebst dem Vorzug vollkommener Geruchlosigkeit eigen sein. — Die Festellung dieser Verhältnisse wäre Gegenstand einer besonderen Untersuchung.

---

[1]) B **13**, 224. [2]) Gaz. chim. **16**, 529.

I.

Über die Nitrierung und Bromierung des o-Biphenols.

Experimenteller Teil.

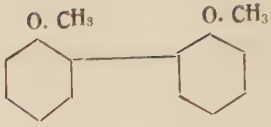
o-Biphenol

Das rohe o-Biphenol, das mir als Ausgangsmaterial vorlag, bildet eine graue, undeutlich kristallinische Masse von schwachem Geruch nach Phenol, leicht löslich in Alkohol, Aether, Benzol und Eisessig, schwer löslich in Ligroïn, fast unlöslich in kaltem Wasser. Es läßt sich aus der alkoholischen Lösung durch Wasser, aus der Benzollösung durch Ligroïn in Kristallen ausfällen.

Das fein gepulverte Rohprodukt wurde im Soxhletapparat mit siedendem Ligroïn extrahiert, der Filterrückstand in Benzol aufgenommen, die kohligen Beimengungen abfiltriert und die Substanz sodann durch Zusetzen von Ligroïn in feinen, weißen, geruchlosen Kristallen ausgefällt. Die durch mehrfaches Umkristallisieren gereinigten Kristalle schmelzen im Kapillarrohr konstant bei 104—105° (unkorr.) während der Schmelzpunkt für o-Biphenol von Limpricht mit 98°, von Krämer mit 109° angegeben wird. Beim Zusatz einiger Tropfen Ferrichlorid zu einer heißgesättigten, wässrigen Lösung erhielt ich die für o-Biphenol charakteristische dunkelrotviolette Farbenreaktion.

Aus 100,0 des Rohproduktes resultierten 66,0 reines, kristallisiertes o-Biphenol.

o-Biphenoldimethylaether



In einem Kochkolben werden 4,0 o-Biphenol in 50,0 starker Natronlauge unter Erwärmen gelöst. Nach dem Wiedererkalten wird tropfenweise mit Dimethylsulfat versetzt und nach jedem Zusatz stark geschüttelt. Der Aether scheidet sich aus der alkalisch gehaltenen Lösung als halbfeste, an den Wänden haftende Masse aus. Zur Vervollständigung der Reaktion und zur Zerstörung des überschüssigen $(CH_3)_2\ SO_4$ wird der Kolben eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt

Der erkaltete Kolbeninhalt wird zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Der ätherische Extrakt hinterläßt beim Verdunsten ca. 3,5 des gesuchten Dimethyläthers in roher Form, als halbfeste Masse.

Zur Reinigung wurde letztere mit Sodalösung ausgekocht und mehrmals aus Alkohol umkristallisiert.

Man erhält farblose, geruchlose Tafeln vom F. P. 156°. Sie sind leichtlöslich in Eisessig und Aether, in der Kälte schwerlöslich in Alkohol, unlöslich in Wasser.

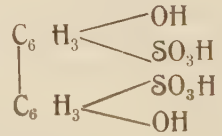
0, 1871 Substanz lieferten bei der Verbrennung nach

Dumas: 0·5336 CO_2 und 0·1130 H O

entsprechend: 0.1455 C „ 0.0126 H

	gefunden	berechnet für $C_{12}H_8\ (OCH_3)_2$
Kohlenstoff:	77.76 %	78·5 %
Wasserstoff:	6·8 „	6·54 „

o-Biphenoldisulfosäure



Zu ihrer Darstellung werden 6,0 o-Biphenol feinst gepulvert, im Trockenschrank vollkommen entwässert und mit 25,0 konz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad bei 50° C sulfoniert. Im Verlaufe einer halben Stunde geht bei häufi-

gem Umrühren und nach mechanischem Zerkleinern der sich bildenden Knollen alles in Lösung und es läßt sich, wenn die Reaktion beendet ist, ein Tropfen der Lösung mit Wasser klar vermischen.

Die entstandene Sulfosäure läßt sich durch Kochsalz nicht aussalzen, da sie ebenso wie ihre Alkali- und Erdalkalisalze, das Pbsalz etc. in Wasser ungemein leicht löslich ist.

Die Sulfosäurelösung wird deshalb auf eine kleine Menge Eis geschüttet und durch Asbest filtriert. Bei dem sodann vorgenommenen Neutralisieren mit Ba CO_3 bleibt das Baryumsalz der Sulfosäure in Lösung und wird durch Absaugen vom Ba SO_4 getrennt. Aus dem Filtrat fällt man durch Übersättigen mit Alkohol das o-biphenoldisulfosaure Ba in gelblichweißen Flocken, es wird durch zweimal repetiertes Auflösen in wenig Wasser und Ausfällen mit Alkohol gereinigt und bildet dann rein weiße, amorphe Flocken.

Aus ihrer, auf Glyzerin-Konsistenz gebrachten, wässrigen Lösung scheiden sich bei mehrtägigem Stehen unter dem Exsiccator undeutliche, körnige Kristalle aus. Beim Verreiben mit dem Glasstab erstarrt die zähe Flüssigkeit zu einem Kristallbrei.

Wasserbestimmung: Der Kristallbrei wurde zunächst auf Ton gestrichen, sodann zwischen Fließpapier 2 Tage lang im Exsiccator getrocknet, gewogen, 1 Stunde lang im Trockenschrank auf 150° erhitzt und der Gewichtsverlust bestimmt.

0, 1229 Substanz verloren 0, 0495 Wasser

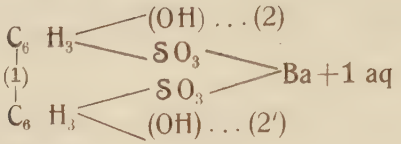
	gefunden:	4 % H_2O
für $C_{12}H_8O_8Ba + H_2O$	berechnet:	3·61 % H_2O
für $C_{12}H_8O_8Ba + 2H_2O$	„	7 % H_2O

Baryumbestimmung: Die vollkommen entwässerte, gewogene Substanz in viel Wasser gelöst, bei Siedehitze mit verd. H_2SO_4 gefällt und als $BaSO_4$ gewogen.

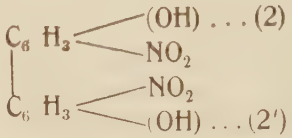
0, 2302 Substanz lieferten 0·1089 $BaSO_4$;

	gefunden:	27·83 % Ba
für $C_{12}H_6(OH)_2(SO_3ba)_2$	berechnet:	28·48 % Ba
[für $C_{12}H_4(OH)_2(SO_3ba)_4$	„	35·3 % Ba]

Die Formel der Verbindung lautet demnach:



Dinitro-o-Biphenol



Um das Mitentstehen des Tetranitrokörpers zu vermeiden, war dieser Nitrierungsvorgang so zu leiten, daß

auf 1 Mol $C_{10}H_8(OH)_2$ je 2 Mol HNO_3 kommen,
auf 1 g „ wirken dann 0·68 g HNO_3

Die Dichte der Laboratoriumssalpetersäure wurde zu 1·40 bestimmt, was einem Gehalte von 65·3% HNO_3 entspricht; daher verbraucht

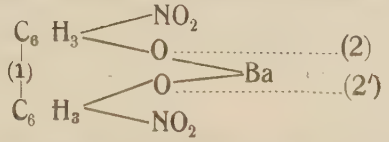
1 g $C_{12}H_8(OH)_2$ . . . . . 1·04 g HNO_3 von d = 1.40

Es wurden demnach 5,0 o-Biphenol in 40,0 Eisessig, in der Wärme gelöst, abgekühlt und in kleinen Portionen mit 5·2 g dieser Salpetersäure versetzt. Die rotbraune Mischung, die keinerlei feste Ausscheidungen zeigte, wurde 3h lang auf dem Wasserbad erhitzt. Nach und nach schieden sich 3,0 eines gelbbraunen Niederschlags ab, dessen Menge sich nach dieser Zeit nicht mehr vermehrte.

Der Niederschlag wurde abfiltriert (Filtrat A aufbewahrt) und aus wenig Eisessig umkristallisiert. Er fällt in büschelförmig angeordneten Nadeln vom Schmelzpunkt 185—186° aus. Der Stoff erwies sich unlöslich in Wasser und Alkohol, löslich in Eisessig und Alkalien. Auf dem Platinblech verbrennt er ruhig, während der Tetranitrokörper verpufft. In Salmiakgeist löst sich ersterer mit gelber, letzterer mit dunkelroter Farbe. Durch die Schmelzpunkte, die um ca. 60° differieren, sind diese Stoffe leicht zu unterscheiden. In analysenreine Form ist der freie Dinitrokörper aber sehr schwer zu bringen; die damit durchgeführten N-Bestimmungen ergaben um $1\frac{1}{2}-2\frac{1}{2}$ % zu hohe Werte (vermutlich auf

Verunreinigung durch den Tetranitrokörper zurückzuführen); sein Ba-Salz hingegen ist leicht vom vollkommen unlöslichen Ba-Salz des Tetranitrokörpers zu scheiden.

Baryumsalz des Dinitro-o-Biphenols



2,0 gereinigtes Dinitro-o-Biphenol werden in verdünntem Salmiakgeist gelöst, der Ammoniaküberschuß durch Kochen möglichst entfernt und diese zum Sieden erhitzte dunkelgelbe Lösung mit einer heißen, konzentrierten Baryumchloridlösung gefällt.

Der ausfallende orangegelbe Niederschlag wird noch in der Hitze abfiltriert und mit Wasser nachgewaschen.

Er ist in kaltem Wasser unlöslich, löst sich aber in kochendem Wasser auf und kann daher durch Umkristallisieren von dem ihm beigemengten, unlöslichen Ba-Salz des Tetranitro-o-Biphenols und vom $BaCO_3$ getrennt werden.

Er bildet dann lange, spießige, orangefarbene Kristalle, die erhitzt ruhig verbrennen, so daß mit ihnen die Baryumbestimmung durch einfaches Abrauchen mit H_2SO_4 vorgenommen werden kann.

Baryumbestimmung: 0,2763 Substanz hinterließen nach dem wiederholten Abrauchen mit H_2SO_4 und Oxydieren mit Ammoniumnitrat . . . . . 0,1578 $BaSO_4$

gefunden 33·58 % Ba

für $C_{12}H_6\begin{matrix}(NO_2)_2\\(Oba)_2\end{matrix}$ berechnet 33·3 % Ba

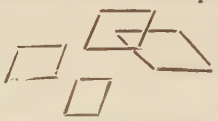
Tetranitro-o-Biphenol.

I. Methode. Fügt man zu 5,0 o-Biphenol in eisessigsaurer Lösung langsam 10,5 konz. Salpetersäure (theor. 10,4) von d = 1·40, so färbt sich die Flüssigkeit dunkelrotbraun. Erwärmt man nun ganz schwach, so beginnt plötzlich unter selbsttätiger

Erhitzung, stürmischem Aufkochen und starker Stickoxydentwicklung die Ausscheidung eines schweren kristallisierten Bodensatzes von Orangefarbe. Dieser wird nach dem Erkalten abfiltriert, erst mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und aus verdünntem Eisessig umkristallisiert. Es entstehen dann kleine, dicke und harte quadratische Täfelchen α), bei raschem Abkühlen einer Lösung in kz. Eisessig hingegen erhält man eigenartige linsenförmige Kristalle β), die sich geldrollenartig aneinander fügen.

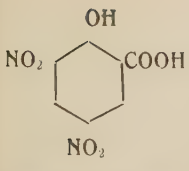
Beim Wiederauflösen von β und langsamen Erkaltenlassen erhält man wieder die Kristallform α. (Dimorphismus). Im Schmelzpunktsröhrchen tritt bei beiden bei 230° Braunfärbung und bei 244—245° das Schmelzen ein.

Auf dem Platinblech erhitzt verpuffen die Kristalle, was als Zeichen eines höheren Gehalts an NO_2-Gruppen aufzufassen ist.

Nach diesem Verfahren I erhält man aus 5,0 Biphenol: 3·2—3·4 g dieses Nitrokörpers. u. zw. in unreiner Form. Der SmP der Kristalle steigt erst nach wiederholtem Umkristallisieren auf 244°; auch unter dem Mikroskop zeigen sich die quadratischen Kristalle mit amorphen Teilen und mit rhombischen Blättchen  . . . β) verunreinigt.

Da auch der früher beschriebene Darstellungsvorgang für den Dinitrokörper nur mäßige Ausbeuten (allerdings an einheitlichem Produkt) ergeben hatte, so suchte ich letztere dadurch zu verbessern, daß ich die auf S. 16 mit „Filtrat A" bezeichnete Eisessig-Mutterlauge durch Zusatz weiterer 3,0 HNO_3 und Erwärmen noch weiter auf Tetranitro zu verarbeiten. Ich erhielt aber nur eine braune schmierige Fällung, die sich für die Kristallisation ungeeignet erwies.

Aus diesem Verhalten schloß ich, daß hier gleichzeitig mit der Nitrierung eine oxydierende Einwirkung der HNO_3 statthat, u. zw. verunreinigen diese Nebenprodukte die Nitrokpr. desto mehr, je mehr HNO_3 angewendet wird und je länger erhitzt wird. In der Tat bildet sich hiebei unter Aufhebung der Biphenolbindung eine Säure:



die ich auch isoliert habe (siehe S. 22).

Um diese Oxydationswirkung zu vermeiden, versuchte ich die Nitrierung mittelst verdünnter HNO_3 von $18\frac{1}{2}\%$ Gehalt, erzielte aber damit keinen Erfolg. Die relativ große Menge Wasser, die hier der Biphenollösung zugeführt wurde, brachte schon in der Kälte eine Ausfällung von unverändertem Biphenol hervor, das sich nun der Nitrierung entzog. Ich ließ deshalb die verdünnte HNO_3 nicht auf das Biphenol, sondern auf seine (S. 14 ff. beschriebene) wasserlösliche Disulfosäure einwirken. Ihre Sulfogruppen erwiesen sich leicht austauschbar gegen Nitrogruppen und ich erhielt so mit Leichtigkeit nach folgendem Verfahren ein analysenreines Produkt:

II. Methode: Es werden 5,0 o-Biphenol in der S. 14 erörterten Weise sulfoniert und die erhaltenen 30,0 der abgekühlten Sulfosäurelösung in kleinen Portionen unter Umrühren in 120,0 Wasser geschüttet.

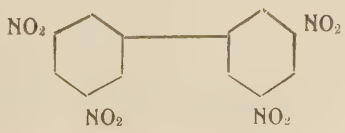
(So erhält man eine wasserhelle, klare Lösung; das Zufügen von Wasser zur Säure hingegen erzeugt Braunfärbung und war bei einer Wiederholung des Versuchs Grund des Versagens.)

Es werden nun 37 g einer 18·5%igen HNO_3 (statt theoret. 36·8 g) zugesetzt und erhitzt. Der Nitrokörper fällt als sehr voluminöser, hellgelber Niederschlag aus. Die Stickoxydentwicklung ist gering.

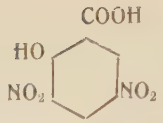
In heißem, verdünntem Eisessig gelöst, fällt der Stoff beim Erkalten in einheitlichen, quadratischen Blättchen von hellgelber Farbe (F.P: 244—245°) aus und zeigt schon nach einmaligem Umkristallisieren den richtigen Schmelzpunkt.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

Es wurden 0·1286 g Substanz im CO_2-strom verbrannt. Es resultierten bei 750 mm und 21° C . . . . 17·3 cm^3 N
1 cm^3 wiegt 1·123 mg. Gefunden 15·11 % N

Für 

Berechnet 15·3 % N

Berechnet für  . . . . . 12·28 % N

Die Analyse der nach Met. I. hergestellten minderreinen Substanz ergab zu niedrige Werte für N . . . . 1) 14·3 und 2) 14·15%

Ba-salz des Tetranito-o-Biphenols.

Das Baryumsalz dieses Nitrokörpers wurde, ebenso wie das S. 17 behandelte Ba-salz des Dinitrobiphenols, durch doppelte Umsetzung einer wässrigen Lösung des entsprechenden Ammonsalzes mit $BaCl_2$ erhalten. Schwierigkeiten ergaben sich hier insofern, als die schwach amoniakalische, tiefrote Nitrobiphenollösung, die zum Zwecke der Vertreibung des überschüssigen NH_3 länger gekocht werden mußte, sich hiebei orangegelb färbte (jedenfalls infolge einer freiwilligen Zersetzung).

Eine kleine Menge kristallisiertes Ammonsalz in Wasser gelöst und gekocht, gab beim Kontrollversuch deutliche Salmiaknebel an einem mit HCl benetzten Glasstab.

Ferner erwies sich das hier erhaltene Ba-salz in Wasser und anderen Lösungsmitteln fast ganz unlöslich, so das die Reinigung durch Umkristallisieren undurchführbar war.

Ich mußte deshalb hier folgenden Weg einschlagen, um das Salz sofort in kristallisierter, reiner Form zu erhalten. und um der Verunreinigung durch $BaCO_3$ vorzubeugen:

2,0 Tetranitro-o-Biphenol wurden in sehr verdünntem Salmiakgeist gelöst und bis zum beginnenden Sieden erhitzt.

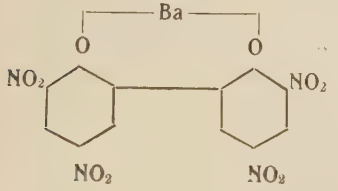
1,1 g durch Umkristallisieren gereinigtes $BaCl_2$ wurden in 10,0 Wasser bei Siedehitze gelöst. Durch einen Vorversuch war festgestellt worden, daß diese $BaCl_2$menge zur vollständigen Fällung von 2,0 Nitrokörper n i c h t ausreicht.

1 cm_3 der kochenden $BaCl_2$lösung wurde der heißen Phenollösung zugesetzt und der entstehende Niederschlag, bestehend aus $BaCO_3$ u. organ. Ba-Salz rasch abgenutscht.

Das Filtrat konnte ich jetzt als CO_2-frei betrachten, denn die Fällung der im Salmiakgeist stets enthaltenen CO_2 ist als „Reaktion einfacher Jonen" jedenfalls momentan bis zu Ende verlaufen, während die Fällung des organischen Ba-Salzes langsam vor sich geht. Es ist also so alle CO und nur ein kleiner Teil des Phenols fortgeschafft worden. Zun Filtrat fügte ich nun die restlichen 9 cm^3 $BaCl_2$ und lieb die Lösung, mit einer Glasplatte bedeckt, erkalten Die ausgeschiedenen, orangegelben Kristalle wurden mit kochendem Wasser gründlich gewaschen und über H_2SO_4 getrocknet. Während einstündigen Erhitzens bei 105° C verloren sie 1·60% Wasser. Sowohl beim Erhitzen auf dem Platinblech, als auch beim langsamen Abrauchen mit H_2SO_4 trat heftige Verpuffung ein.

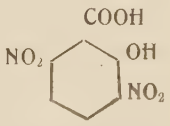
Ba-Bestimmung: Es wurden deshalb 0·2—0·3 g Substanz mit 100,o sehr verdünnter H_2SO_4 gekocht; der Niederschlag, bestehend aus freiem Tetranitrobiphenol und $BaSO_4$, wurde quantitativ abfiltriert, mit heißem Wasser bis zum Verschwinden der Schwefelsäure-Reaktion gewaschen, dann das im Niederschlag enthaltene Tetranitro-Biphenol mit heißem Salmiakgeist herausgewaschen. (Es fällt beim Ansäuern der tiefroten, ammoniakalischen Lösung als **reinweisser** Niederschlag aus.) Schließlich das Filter samt $BaSO_4$ feucht verbrannt.

I) 0,2429 Subst. ergaben 0,1139 $BaSO_4$ entspr. 0,0669 Ba
II) 0,2529 „ „ 0,1191 $BaSO_4$ „ 0,06997 Ba



gefunden I. 27·51%Ba
gefunden II. 27·72%Ba
für $C_{12}H_4(NO_2)_4(Oba)_2$
berechnet 27·34%Ba

3,5 Dinitro—2 Oxybenzol—1 Carbonsäure (3,5 Dinitrosalizylsäure)



Abscheidung:

Es wird o-Biphenol nach der S. 17 unter I angegebenen Methode mit konzentrierter HNO_3 bei gelinder Wärme be-

handelt. Der ausfallende orangegelbe, kristallisierte Niederschlag von Tetranitro-o-Biphenol enthält ziemliche Mengen der Dinitrosalizylsäure beigemengt, die auf folgendem Wege isoliert wird:

Der Niederschlag wird mit Eisessig, hierauf mit Wasser gewaschen und (ohne ihn umzukristallisieren) in verdünntem, warmen Salmiakgeist aufgelöst. Die blutrote, zum Kochen erhitzte Lösung des Salzgemenges wird mit einer heissen $BaCl_2$-Lösung gefällt und langsam erkalten gelassen. Es scheiden sich beide Ba-Salze in orangegelben Kristallen aus, die nach dem Absaugen mit Wasser gewaschen werden.

Kocht man nun dieses Kristallgemenge mit einer größeren Menge Wasser aus, so geht nur das Ba-Salz der Dinitrosalizylsäure in Lösung, während das Ba-Salz des Tetranitrokörpers als unlöslich zurückbleibt.

Die hellgelbe Lösung wird mit H_2SO_4 angesäuert und nach dem Erkalten zweimal mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Abdunsten hinterläßt der Aether einen gelben undeutlich kristallinischen Rückstand, der nach zweimaligem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schöne rhombische Kristalle der gesuchten Dinitrosalizylsäure gibt.

Die Kristalle lösen sich wenig in Wasser, besser in Alkohol, am leichtesten in Aether und schmelzen bei 173°. Die wässrige Lösung schmeckt intensiv bitter und gibt mit 1 Tropfen Ferrichlorid die charakteristische, blutrote Färbung.

Unter dem Mikroskop sieht man dicke Blättchen von rhombischer Grundform, die an den Längsseiten dachartig abgestumpft sind; sogen. Längsdomen.

Stickstoffbestimmung: 0,1477 Substanz lieferten bei b = 750 mm und t = 18° C . . . . 15·8 cm^3 N; gefunden . . . . . 12·2% N

für $C_6H_2(OH)(COOH)NO_2)_2$ berechnet . 12.33% N

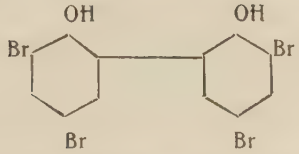
Baryumbestimmung: Das Ba-Salz, das grünlichgelbe, wasserhaltige Nadeln bildet, brennt erhitzt, ruhig ab, daher Ba-Bestimmung durch Abrauchen mit H_2SO_4.

0,4130 Substanz gaben 0,2621$BaSO_4$ entsprechend 0,1542 Ba

gefunden 37·34% Ba

für $C_7H_2O_7N_2Ba$ berechnet 37·74% Ba

22′, 44′-Tetrabrom-o-Biphenol



Es wurden 5,0 kristallisiertes o-Biphenol in 22,0 Eisessig in der Wärme gelöst, von der übrigbleibenden Trübung abfiltriert und in einem unverschlossenen Kölbchen bei Wasserkühlung mit der in einen Tropftrichter gefüllten Mischung aus 6 cm^3 (= 18,0) Brom und 12 cm^3 Eisessig (von der 1 cm^3 demnach 1 g Br entspricht) tropfenweise versetzt.

Die Entfärbung infolge Bromabsorption erfolgt anfangs momentan, später erst nach längerem Umschütteln. Hiebei wurden gewöhnlich 13·5—14 cm^3 Bromeisessig verbraucht, um in der Kälte dauernde Gelbfärbung (Kennzeichen des Bromüberschusses) zu erzielen.

Sodann wurde eine größere Menge Bromeisessig zugesetzt und der Kolben unter dem Abzug langsam erhitzt. Es wird hiebei weiteres Br aufgenommen und schwere, weisse Dämpfe von HBr entweichen. Im Verlauf einer $\frac{1}{4}$ Stunde wurde so der Rest der vorberechneten Brommenge in kleinen Portionen eingeführt. Wenn man die Lösung, wie oben angegeben, konzentriert hält, so scheidet sich gegen Ende der Reaktion schon in der Wärme ein Teil des schwerlöslichen Tetrabromids in weissen Kristallen aus und beim Abkühlen erstarrt fast der ganze Kolbeninhalt zu einem Kristallbrei, der sofort auf der Nutsche abgesaugt wird, da längere Berührung mit Eisessig die Kristalle rot färbt.

Dieses Rohprodukt wird auf dem Büchnertrichter zunächst mit Eisessig gewaschen, um die Reste des Ausgangsmaterials zu entfernen, hierauf mit sehr verdünnter Sodalösung nachgewaschen, um freies Brom wegzuschaffen, schließlich aus Eisessig umkristallisiert.

Die Ausbeute ist bei diesem Arbeitsvorgang eine recht gute; man erhält aus 5,0 o-Biphenol . . . . . 10,2 Bromid. Unterläßt man es aber, anfangs tropfenweise und unter

Kühlung zu bromieren, so wird die Ausbeute infolge von Nebenreaktionen bedeutend verringert.[1])

Die vereinigten eisessigsauren Filtrate liefern noch 1,0 zweites Produkt, wenn man sie mit 1cm³ Bromlösung $\frac{1}{2}$ St. lang bei gelinder Wärme stehen läßt, als rosarote, kristallinische Masse.

Zweimaliges Kristallisieren aus Eisessig liefert analysenreine, weisse Kristalle vom F.P: 202—203°, die sich, aus konzentrierter Lösung entstanden, zu trauben- oder nierenförmigen Kristallstöcken (chalzedonartig) aneinanderschließen.

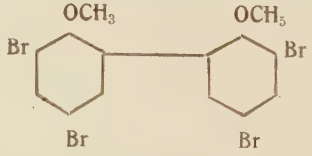
Löslichkeitsverhältnisse: leichtlöslich in Alkohol und Aether, weniger löslich in Eisessig und aus diesem leicht umzukristallisieren, unlöslich in Wasser und Ligroïn.

Brombestimmung: ca. $\frac{1}{3}$ g Substanz gemischt mit 10,0 chlorfreiem Aetzkalk (Merck) wurden in ein enges, einseitig geschlossenes Jenaer Glasrohr eingefüllt, mit reinem CaO aufgefüllt und im Verbrennungsofen $\frac{1}{4}$ St. lang auf Rotglut erhitzt. Der Röhreninhalt in verdünnter HNO_3 gelöst, das Br durch $AgNO_3$ ausgefällt und als AgBr gewogen

I. 0,3078 Substanz lieferten 0,4567 AgBr
II. 0,3272 „ „ 0,4877 „

		gefunden I.	63·17% Br
		„ II.	63·42% „
für $\begin{matrix}C_6H_2Br_2OH\\ \vert\\ C_6H_2Br_2OH\end{matrix}$	$= C_{12}H_6Br_4O_2$	berechnet	63·74% „

22′, 44′-Tetrabrom-o-Biphenol-dimethylaether



Es werden 2,0 Tetrabrom o-Biphenol in 30,0 starker Natronlauge gelöst und unter äußerer Wasserkühlung tropfenweise mit Dimethylsulfat versetzt. Nach längerem Schütteln scheidet sich der neue Aether aus der alkalisch gehaltenen

[1]) Magatti, (B 13 I 224) führte die Bromierung des p-Biphenols nur in der Hitze durch, im vorliegendem Falle versagt jedoch diese Methode.

Flüssigkeit als gelbe, klebrige Masse, die an den Wänden haftet, aus.

Hierauf wird die Mischung eine Stunde lang auf dem Wasserbad erhitzt, um die Methylierung zu vervollständigen und das überschüssige Dimethylsulfat zu zerstören. Nach dem Erkalten wird mit Aether ausgeschüttelt und der Aether in einer Glasschale abgedunstet. Es restiert ein trübes, gelbes Öl, das man durch Reiben mit einem Glasstab unter Anwendung äußerer Eiskühlung zu amorphem Erstarren bringen kann.

Die Ausbeute an diesem Rohprodukt beträgt ca. 40% der theoretischen.

Zum Zwecke der Reinigung wurde dieser rohwachsähnliche Stoff dreimal mit verdünnter Natronlauge ausgekocht. Dadurch werden die Reste des Ausgangsmaterials, sowie des Dimethylsulfats fortgeschafft, die Klebrigkeit behoben und die Kristallisation ermöglicht. Das Öl wird klar und durchsichtig, sein Erstarrungspunkt steigt. Nach dreimaligem Auskochen schmilzt die Substanz nicht mehr unter siedendem Alkohol, wohl aber unter der siedenden Lauge.

Aus einer höchstens 4% igen alkoholischen Lösung scheidet sich die gereinigte Substanz bei langsamen Abdunsten schön kristallisiert aus; aus konzentrierteren Lösungen fällt sie ölig aus.

Sehr lange, flache, farblose Nadeln erhält man beim Einengen einer verdünnten alkoholischen Lösung im Vacuum. F.P: 85° C. Leicht löslich in Eisessig, löslich in Aether, wenig löslich in Alkohol, Ligroïn und Benzol.

Analyse: Die Verbrennung im Dennstedtofen war wegen des Br-gehaltes undurchführbar; sie wurde nach Liebig unter Anwendung einer Silberspirale durchgeführt.

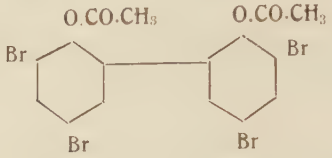
0,1794 Substanz gaben 0,2111 CO_2 und 0,0327 H_2O

entsprechend 0,05756 C und 0,00363 H

gefunden: 32·08% C und 2,03% H

für $C_{14}H_{10}O_2Br_4$ berechnet: 31·7 % C und 1,89% H

Azetylderivat des 22', 44' Tetrabrom-o-Biphenols



2,0 Tetrabrom-o-Biphenol werden in 25,0 Essigsäureanhydrid gelöst. Zur Erleichterung der Wasserabspaltung werden 5,0 Natriumazetat, die vorher in einem Porzellantiegel bis zum zweiten Schmelzen erhitzt und kristallinisch erstarrt waren, zugefügt.

Das Ganze wurde unter dem Rückflußkühler erhitzt:
Versuch: I. $\frac{1}{2}$ Stde; II. 1. Stde; III. 4 Stden.

Aus I. kristallisierten große, flache, durchsichtige Blätter, die sich nach dem Abfiltrieren im Waschwasser lösten. ($NaC_2H_3O_2$)

II. hinterließ beim Nachwaschen eine kleine Menge (etwa 0,1) gelblichweißer Kristalle, die sich in NaOH unlöslich, also von Hydroxylgruppen frei erwiesen.

Bei III. erhielt ich ca. 1,0 dieser Diazetylverbindung, die ich aus Eisessig umkristallisierte.

Kleine, gelbliche in H_2O und NaOH unlösliche, in Eisessig und Essigsäure-Anhydrid lösliche Kristalle, die sich im Kapillarrohr zw. 180—185° zersetzen, ohne zu schmelzen, unter gleichzeitiger Bräunung des Röhrchens.

Brombestimmung. Sie wurde in der S. 24 erörterten Weise durchgeführt.

0,3491 g Substanz gaben 0,4465 g AgBr entspr. 0,1900 Br

gefunden 54·4 % Br

für $C_{16}H_{10}O_4Br_4$ berechnet 54·61 % Br

II.

Über einige Derivate des 1,5-Dioxynaphtalins.

Theoretischer Teil.

Während von anderen Dioxynaphtalinen bereits eine große Anzahl von Derivaten bekannt ist, von denen manche auch technisch Verwendung finden, sind vom 1,5-Dioxynaphtalin, wahrscheinlich aus Gründen der schwierigen Zugänglichkeit dieses Präparats, außer einer von Bernthsen und Semper[1]) dargestellten Azetylverbindung, bisher keine Derivate in der Literatur erwähnt.

Es sind zur Darstellung des 1,5 Dioxynaphtalins zwei Methoden vorgeschlagen worden:

1) Schmelzen von 1,5-Naphtolsulfosäure,[2])

2) Schmelzen von 1,5-Naphtalindisulfosaurem Natron mit Aetzkali.[3])

Da aber keines der beiden Ausgangsmaterialien im Handel vorkommt, stellte ich zu Beginn meiner Untersuchungen das Dioxynaphtalin auf einem umständlichen Wege aus dem technischen Dinitronaphtalin (E. de Haën) dar.

Aus diesem technischen Produkt, das im großen bei der direkten Nitrierung von Naphtalin entsteht und im wesentlichen ein stark verunreinigtes Gemenge aus 1:8 und 1:5 Dinitronaphtalin vorstellt, isolierte ich das 1,5 Dinitronaphtalin,

---

[1]) B. **20**, 938.

[2]) Clêve Bl., **24**, 513: Schultz B. **20**, 3161.

[3]) Bernthsen und Semper B **20**, 841.

reduzierte letzteres nach gründlicher Reinigung zu 1,5 Naphtylendiamin und trachtete nun, dessen Chlorhydrat durch Diazotieren und Verkochen mit Wasser in halbwegs entsprechender Ausbeute in 1,5 Dioxynaphtalin umzuwandeln.

Über die Durchführbarkeit dieser Diazotierung und über ihre Resultate finden sich in der Literatur widersprechende Angaben.

Erdmann[1]) hat daraus durch Diazotieren und Kuppeln einen Azofarbstoff dargestellt.

Aguiar[2]) konnte dieses Amin nicht diazotieren. Ich bin bei dieser Diazotierung im wesentlichen den Angaben des DRP. 39.954 gefolgt, erhielt jedoch in allen Fällen eine stark schäumende, ungemein zersetzliche Diazolösung, deren vorzeitiger Zerfall weder durch Anwendung intensiver Kältemischungen (Salz, Salpeter und Eis), noch durch gleichzeitiges Einfließenlassen der Aminlösung und der Nitritlösung in ein Gemisch aus Eis und Salzsäure, noch auch durch andere Modifikationen des Verfahrens aufgehalten werden konnte. Immer resultierte hiebei das Dioxynaphtalin in so geringer Menge und in so verunreinigter Form ($1\frac{1}{2}$—2 g aus 54,0 Dinitronaphtalin), daß ich zur Beschaffung größerer Mengen meines Ausgangsmaterials einen andern Weg einschlagen mußte.

Eine wesentliche Förderung erfuhren meine Versuche durch das freundliche Entgegenkommen der Hoechster Farbwerke vormals Meister Lucius & Brüning, die mir eine große Menge techn. reines (78%iges) 1,5 naphtalindisulfosaures Natron in dankenswerter Weise zur Verfügung stellten.

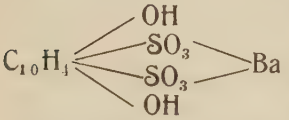
Aus diesem Präparat, das nach einem von Armstrong[3]) gefundenen Verfahren aus Naphtalin und Chlorsulfonsäure hergestellt worden war, erhielt ich nach der Methode von Bernthsen (s. o.) das Dioxynaphtalin rein und in ausreichender Menge. Später änderte ich dieses Verfahren ab, indem

---

[1]) Erdmann A., **247**, 356.
[2]) B., **3**, 27 und **7**, 306.
[3]) B., **15**, 205.

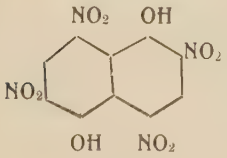
ich das Aetzkali durch das wohlfeilere Aetznatron ersetzte, und durch eine Versuchsreihe das vorteilhafteste Mengenverhältnis und die günstigste Reaktionstemperatur ermittelte, wodurch sich die Ausbeute erhöhte.

Durch die Einwirkung rauchender Schwefelsäure bei gelinder Wärme stellte ich aus dem 1,5-Dioxyn. eine Disulfosäure dar, deren hellgrün kristallisierendes Baryumsalz der Formel:

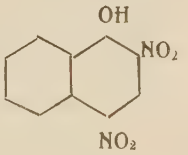


entspricht. Eine aus Analogiegründen zu erwartende Tetrasulfosäure, die sich durch anhaltendes und stärkeres Erhitzen mit Vitriolöl bildet, konnte nicht isoliert werden, da sie (ebenso wie ihre Salze) zu leichtlöslich und zu wenig kristallisationsfähig ist.

Läßt man auf 1,5-Dioxynaphtalin in Eisessiglösung rauchende Salpetersäure einwirken, so entsteht ein in gelben Blättchen kristallisierender Nitrokörper, der sich an der Luft durch Aufnahme von NH_3 purpurrot färbt und der auf Grund der durchgeführten Analysen als ein Tetranitrodioxynaphtalin erkannt wurde. Was den Ort der Einstellung der 4 Nitrogruppen im Naphtalinring anbelangt, so war es von Anfang an am wahrscheinlichsten, daß sie in o- und in p-Stellung zu den beiden vorhandenen Hydroxylgruppen treten würden, entsprechend der Konstitutionsformel:



die dadurch interessant ist, daß sie der Formel für das Martiusgelb:



insoferne ähnelt, als sie deren Substituenten in gleicher Reihenfolge und Stellung, aber in doppelter Anzahl zeigt. Ein so beschaffener Nitrokörper müßte intensive Färbekraft besitzen, denn er enthält zwei in o-Stellung zu einer (OH)-Gruppe stehende Nitrogruppen, was nach Nietzky[1]) das Färbevermögen erhöht; er müßte weiters sowohl in freiem Zustand, als auch in seinen Salzen eine Vertiefung der Nüance des Martiusgelb

[1]) Ch. d. org. Fbst. S. 24.

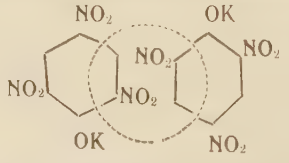
zeigen und müßte, analog dem Martiusgelb, das bekanntlich im großen aus α-Naphtoldisulfosäure und konzentrierter Salpetersäure[1]) dargestellt wird, auch aus der von mir dargestellten Disulfosäure durch Nitrieren mit konzentrierter Salpetersäure erhältlich sein.

Tatsächlich erwies sich das Tetranitrodioxynaphtalin als ein intensiver Säurefarbstoff, der auf Thonerdebeize graue, auf Eisenbeize intensiv violette, auf Chrombeize graubraune Ausfärbungen gibt.

Von den Metallsalzen des Tetranitrodioxynaphtalins, die sämtlich farbensatte, dunkle Nüancen zeigen, fällt das Ammoniumsalz durch besonders prächtige Färbungen auf. Es scheidet sich aus seiner wässrigen dunkelroten Lösung bei langsamer Abkühlung in goldkäfergrünen, eigenartig schillernden Kristallen ab, die sich unter dem Mikroskop als parallelverwachsene feine Stäbchen erweisen und (bei Tageslicht betrachtet) rot-grün-violetten Pleochroïsmus zeigen.

Aus einer heißgesättigten Lösung durch rasches Abkühlen dargestellt, bildet das Amoniumsalz kleine rote Prismen, die die erwähnten Farbenerscheinungen nicht zeigen.

Das aus braunen, gtitzernden Kriställchen bestehende Kaliumsalz löst sich in Wasser wenig mit roter Farbe, es verpufft und zerstiebt beim Erhitzen mit einem Knall und mit auffallender Heftigkeit. Es hat in dieser Beziehung Ähnlichkeit mit dem Melinit (Kaliumpikrat), dem es ja auch in seiner Konstitution verwandt ist, denn man kann seine Formel als eine Kondensation zweier Kaliumpikratmoleküle auffassen:

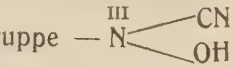


Das Baryumsalz ist tiefgrün, das Eisensalz braun gefärbt.

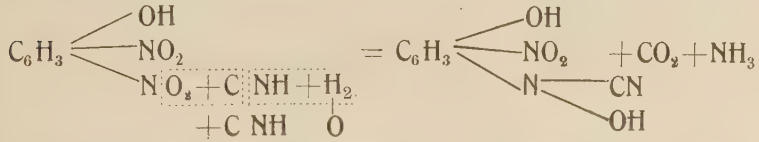
Die Versuche bestätigten weiters, daß derselbe Nitrokörper, wenn auch in geringerer Ausbeute, erhalten wird,

[1]) Darmstädter und Wichelhaus A., **152**, 299.

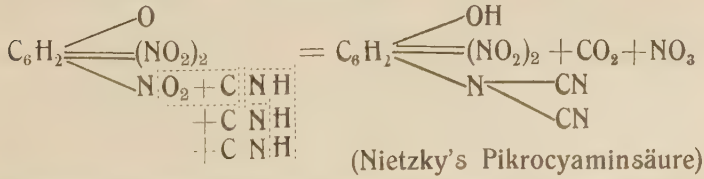
wenn man auf die früher erwähnte Disulfosäure des 1,5-Dioxynaphtalins konzentrierte Salpetersäure einwirken läßt.

Als eine gemeinsame und charakteristische Eigenschaft nitrierter Phenole und Naphtole, die zwei Nitrogruppen, u. zw. in o- und p-Stellung zu einer Hydroxylgruppe (also $\frac{OH}{1} : \frac{NO_2}{2} : \frac{NO_2}{4}$) besitzen, kann man ihre Fähigkeit ansprechen, mit Cyankalium in wässriger oder alkalischer Lösung erhitzt, die sogenannten Purpursäuren zu bilden, welche sich durch bedeutendes Färbevermögen auszeichnen. Über ihre Konstitution finden sich in der Literatur spärliche Angaben. Aller Wahrscheinlichkeit nach enthalten sie die charakteristische Cyamingruppe , resp. die Gruppe 

So zum Beispiel kann man die Metapurpursäure, die Somaruga[1]) aus dem 2,4 Dinitro-1phenol dargestellt hat, folgendermassen auffassen:

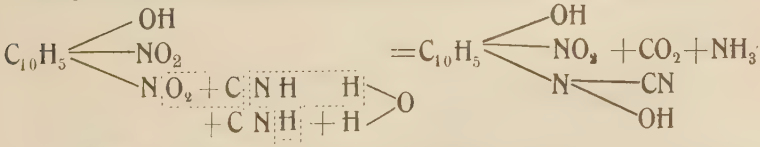


die Isopurpursäure Hlasiwetz[2]) aus Pikrinsäure + CNK



(Nietzky's Pikrocyaminsäure)

die Naphtylpurpursäure von Somaruga[3]) aus Martiusgelb + CNK



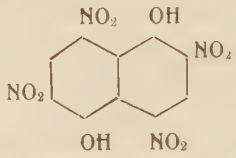
Es stand daher zu erwarten, daß, wenn das Tetranitrodioxynaphtalin seine NO_2-Gruppen wirklich in der Stellung

[1]) A: **157**, 335.
[2]) A: **110**, 289.
[3]) A: **157**, 328.

2:4:6:8 besitzt, es beim Kochen mit Cyankalium eine ähnliche Purpursäure, die die charakteristische Gruppe zweimal enthalten muß, bildet.

Der Versuch bestätigte diesen Schluß; ich erhielt eine in braunen Kristallen sich abscheidende Purpursäure, die sich in Wasser mit purpurroter Farbe löst. — Sie zeigt beim Erhitzen den Geruch der Blausäure und verpufft später; sie bildet mit Kalilauge und Eisensalzen gekocht und angesäuert Berlinerblau; ein Beweis, daß CN in das Molekül eingetreten ist.

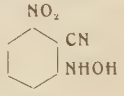
Von einer Analyse des Stoffes wurde abgesehen, denn es hätten sich aus ihr kaum Schlüsse auf die Zusammensetzung ziehen lassen. Alle Purpursäuren sind zersetzlich und ihre Konstitution ist nicht feststehend.[1]) Als qualitativer Nachweis für die o-p-Stellung zweier Nitrogruppen zu einer (OH)Gruppe leisten sie aber gute Dienste. Das obenbeschriebene Tetranitrodioxynaphtalin hat also die Lagerungsformel:



Nachdem ich diese Substanz noch durch die Darstellung ihrer Diacetylverbindung (hellgelbe Kristalle vom F.P = 255°) und ihres Dibenzoylesters (gelbe, zwischen 210 und 220° zersetzliche Kristalle) genauer charakterisiert hatte, prüfte ich ihr Verhalten gegen reduzierende Einflüsse.

Wird der Tetranitrokörper längere Zeit bei Luftabschluß mit Zinn und Salzsäure erhitzt, so ergibt sich eine farblose

[1]) In jüngster Zeit (1906—08, also nach Abschluss dieses Teiles der Arbeit) haben Prof. Borsche u. s. Schüler eine Reihe neuer Purpursäuren dargestellt und auf ihre Konstitution untersucht. Sie gelangten zu dem Ergebnis, daß KCN-Lösung auf Dinitro-phenole und -naphtole nicht nur substitnierend (CN statt H) sondern gleichzeitig auch reduzierend einwirken kann, so zwar, daß die zur OH-Gruppe o-ständige NO_2-Gruppe zu einem Hydroxylaminrest reduziert wird. Die früher erwähnte Metapurpursäure z. B. ist nach Borsche (B. 37 II, 1845) folgendermaßen zu formulieren:



Lösung eines Aminokörpers, die sich aber bei Luftzutritt sofort violett färbt. Dieses bei Polyaminonaphtolen mehrfach beobachtete Verhalten ist eine Folge der ungemein großen Oxydierbarkeit dieser Stoffe; sie macht ihre Abscheidung in fester Form unmöglich.

Wird die letztgenannte Lösung mittelst Zinkschnitzel entzinnt und durch die nunmehr farblose Flüssigkeit ein Luftstrom geblasen, so scheidet sich ein Polyoxynaphtochinon in violettschwarzen, amorphen Häuten aus.

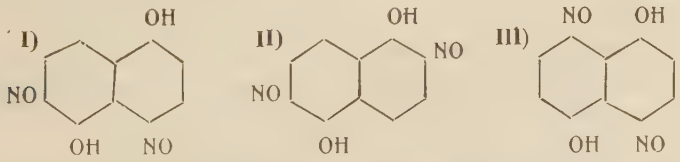
Durch die längere Einwirkung von salpetriger Säure bei einer Temperatur von 5—10°C geht 1,5-Dioxynaphtalin in ein Dinitroso 1,5-Dioxynaphtalin über, das sich in schönen granatroten, bläulich schimmernden Kristallen vom Zersetzungspunkt 218—219° abscheiden läßt.

Es ist eigenartig, daß diese Nitrosierung, die in wässriger, salzsaurer, alkalischer und ätherischer Lösung nur sehr langsam und unvollkommen verläuft, nur in alkoholischer Lösung zu einer fast quantitativen Ausbeute gebracht werden kann. Diese Besonderheit der alkoholischen Lösung ist der intermediären Bildung von Aethylnitrit (im Alkohol) zuzuschreiben, einer Substanz die zwischen, +5 und +10° C eine langsame, stundenlang währende Zersetzung nach der Gleichung:

$$C_2H_5.NO_2 + H_2O = C_2H_5.OH + HNO_2$$ erleidet.

Die nach und nach freiwerdende salpetrige Säure kommt *in statu nascendi* zur Einwirkung auf das Dioxynaphtalin; sie ist es, die sonst nur mangelhaft verlaufende Reaktion zu einer vollständigen macht.

Für dieses Dinitrosodioxynaphtalin stehen nun drei Lagerungsformeln zur Diskussion:



Formel III hatte von Haus aus den geringsten Grad von Wahrscheinlichkeit für sich, denn das Gleichgewicht im Molekül erheischt es, daß zwei schwach azidifizierende Gruppen

(wie die NO-Gruppen) nicht beide in peri-Stellung zu den in 1 und 5 vorhandenen Oxygruppen treten.

So z. B kuppelt aus den gleichen Gründen das 1,8 Dioxynaphtalin mit Diazolösungen nicht in 4,5 sondern in 2,5 [1]) — 1,8 Naphtylendiamin bindet nur 1 Mol. Diazobenzolsulfosäure in 4, trotzdem die zweite Peristelle (5) frei ist.[2])

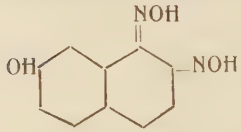
Experimentell wurde die o-Ständigkeit mindestens einer der beiden Nitrosogruppen mit Hilfe eines von Hr. Prof. Nietzky empfohlenen Handgriffs, des sogenannten „Schlüsselversuches" (s. spez. Teil) festgestellt und überdies durch einige Ausfärbungen auf gebeiztem Kattun (die mit p-Chinonoximen nie erhalten werden) bestätigt.

Es war nun noch die Entscheidung über den Ort der Einstellung der 2. Nitrosogruppe zu fällen, also die Auswahl zwischen den Formeln I) und II) zu treffen.

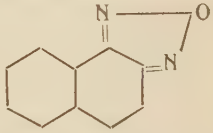
Ich beabsichtigte, diesen Nachweis durch die Überführung in ein Dioxim (resp. Tetroxim) und durch Prüfung des Verhaltens dieses letzteren gegen wasserentziehende Mittel zu erbringen.

H. Goldschmidt[3]) verdankt man nämlich die Beobachtung, daß o-Dioxime der Naphtalinreihe bei der Behandlung mit wasserabspaltenden Mitteln (konz. Kalilauge) in die sog. Furazane übergehen, während p-Chinonoxime nicht reagieren.

Th. Knapp erbrachte in seinen „Studien aus der Naphtalinreihe[4]) nach dieser Methode den Constitutionsbeweis für



durch Überführung in:



Im vorliegendem Falle erübrigte sich die Darstellung eines Furazans, da ein günstiger Zufall eine Abkürzung und Vereinfachung des Verfahrens ermöglichte.

---

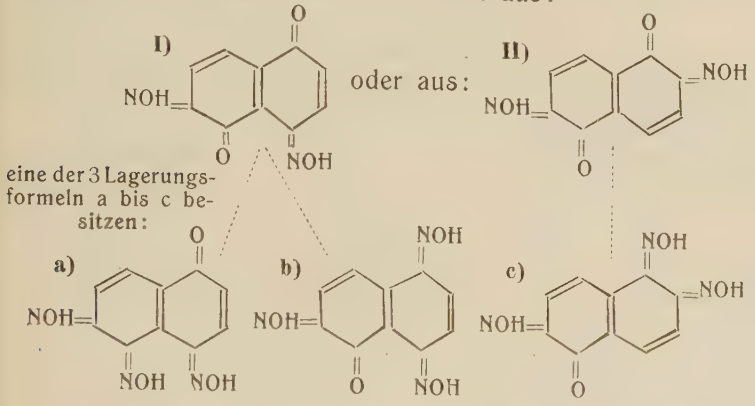
[1]) Privatmitteilung.

[2]) Dissertation E. Stülcken, Basel, S. 23.

[3]) B 17, 215 und 801.

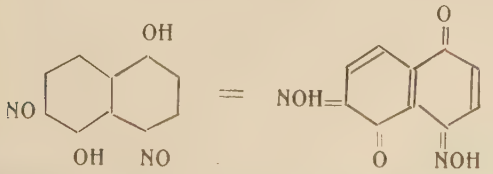
[4]) Dissertation Basel 1898.

Durch die Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf das besprochene Naphtochinonoxim gelang es mir, nämlich einen der beiden chinoïdgebundenen Sauerstoffe durch eine weitere Oximgruppe (=NOH) zu ersetzen. Der so entstandene Körper konnte gemäß seiner Herkunft aus:



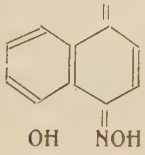
Da das neue Chinonoxim-dioxim aber **keine** Farbstoff-eigenschaften mehr zeigt, Kattun nicht anfärbt und die Schlüsselreaktion hier negativ ausfällt, so kann ihm nur die Formel a) zukommen.

Der Stoff ist also als 1,4 Naphtochinonoxim-5,6 Dioxim anzusprechen, während dem Nitrosokörper, aus dem er entstanden ist, die Formel I)



(4,6 Dinitroso-1,5 Dioxynaphtalin) (1,4 Naphtochinonoxim-5,6 Chinonoxim)

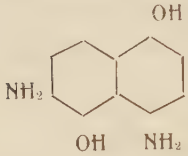
Dieser Formel zufolge steht die Substanz in nahen Beziehungen zu einem bekannten natürlichen Farbstoff, dem von Clausius[1]) in den grünen Nußschalen aufgefundenen Juglon:



als dessen Oxim sie aufgefaßt werden kann und mit dem sie auch in den Eigenschaften Ähnlichkeit besitzt.

[1]) B. **18**, 208, **20**, 940.

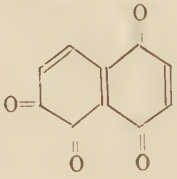
Durch Reduktion mittelst $SnCl_2$ und HCl wurde das 4,6 Dinitroso – 1,5 Dioxynaphtalin zu einem Diamin



reduziert, dessen Chlorhydrat in goldgelben, zersetzlichen Nadeln vom F.P: 222° kristallisiert. Seine gelb-blau fluoreszierende wässrige Lösung wirkt, namentlich auf Edelmetallsalze, stark reduzierend. So desoxydiert sie z. B. Silbernitratlösung in der Kälte unter Bildung eines schönen Silberspiegels und fällt aus einer Platinichlorid!ösung statt der zu erwartenden Platinverbindung metallisches Platin.

Die freie Base: $C_{10}H_4\begin{matrix}(OH)_2 \ldots\ldots (1:5)\\ (NH_2)_2 \ldots\ldots (4:6)\end{matrix}$ mittelst Natriumsulfit isoliert, bildet weisse, ungemein zersetzliche Blättchen. Das Pikrinsäuredoppelsalz der Base, aus den beiden Komponenten hergestellt, kristallisiert in braungelben Nadeln die (langsam erhitzt) bei 183—185° schmelzen, rasch erhitzt verpuffen und deren Zusammensetzung der Formel $C_{22}H_{18}O_{16}N_8$ (1 Mol. Base+2 Mol. Säure) entspricht.

Läßt man auf die wässrige Lösung des salzsauren Dioxynaphtylenamins kräftige Oxydationsmittel einwirken, so wird es in ein unlösliches Chinon verwandelt, für das die Analyse die Formel $C_{10}H_4O_4$ =



ergab.

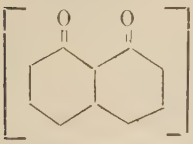
Verwendet man als Oxydationsmittel: H_2CrO_4, $Na_2Cr_2O_7$ oder $FeCl_3$, so behält das ausfallende Chinon kleine Mengen der Schwermetalle mit großer Zähigkeit zurück, indem als Nebenreaktion wahrscheinlich die Cr- und Fe-Lacke des Chinons entstehen.

Man vermeidet diese Verunreinigung, indem man die Oxydation durch H_2O_2 in neutraler Lösung bewirkt und erhält dann das Chinon als gelbbraunes, amorphes, nicht kristallisierbares Pulver, das in den gewöhnlichen Lösungsmitteln nur spurenweise löslich ist.

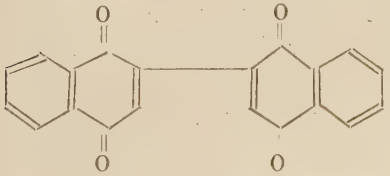
Das Mangeln des Kristallisationsvermögens und der Löslichkeit ist bei O-reichen Naphtochinonen bereits beobachtet worden. So beschreibt Clausius[1]) das 7-Oxy-1,2 Naphtochinon als ein braunes, fast unlösliches Pulver, das sich nicht umkristallisieren läßt und durch bloßes Waschen und Trocknen über Schwefelsäure für die Analyse vorbereitet wurde.

Anderseits ist aber zu berücksichtigen, daß man unter dem Einfluß kräftiger Oxydationsmittel öfter auch eine Kondensation zweier Naphtalinringe zu einem Binaphtylkomplex beobachtet hat und daß eine solche Verdoppelung der Molekulargröße von einer auffälligen Abnahme der Löslichkeit und Reaktionsfähigkeit begleitet zu sein pflegt.

So z. B. beschrieben Meldola & Hughes[2]) i. J. 1890 ein eigentümliches 1,8- oder Peri-Naphtochinon, das sie aus einem α-Naphtolderivat durch Oxydation mit kz. Salpetersäure als wenig lösliches Pulver erhalten hatten, dessen vermeintliche Formel:



in auffallendem Widerspruch zur Fittig-Nietzkyschen Theorie der Naphtochinone stand. Bei einer genauen Überprüfung der Ergebnisse erkannten später Liebermann & Schlossberg[3]), daß jenes Perichinon in Wirklichkeit ein durch Kernbindung entstandenes $\alpha\alpha_1$-Dichinon des $\beta\beta_1$-Binaphtyls



sei, was Meldola[4]) später auch bestätigte. Es ist auch in dem hier vorliegendem Falle die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß in dem als Naphtodichinon angesprochenen Präparat ein durch Kondensation zweier Naphtalinringe entstandenes höheres Chinon der Binaphtylreihe vorliegen könnte und es ist der für das Chinon aufgestellten Summenformel vielleicht noch ein Koëffizient anzufügen. Eine Molekulargewichtsbestimmung, die über diese theoretischen Fragen Aufschluß bringen könnte, erwies sich infolge der Unlöslichkeit der Substanz als undurchführbar.

[1]) B. **23**, I 522. [2]) Journ. Am. Soc. **57**, 632. [3]) B. **32**, I 456. [4]) B. **32**, 868

Experimenteller Teil.

Da das Dioxynaphtalin 1:5 im Handel nicht vorkommt, stellte ich es anfangs aus dem technischen Dinitronaphtalin dar. Letzteres ist im wesentlichen ein Gemenge aus viel 1:8 und wenig 1:5 Dinitronaphtalin und entsteht beim direkten Nitrieren des Naphtalins. Um daraus die 1:5 Komponente zu isolieren, wurden 54,0 Dinitronaphtalin techn. (E. de Haën) in 450,0 (= 250 cm^3) kz. H_2SO_4 in der Wärme gelöst. Bei langsamem Erkalten scheidet sich nur die 1:5 Verbindung in Kristallen aus, während das zweite Isomere in Lösung bleibt. Zur Verdünnung des Kristallbreis wurden nach dem Erkalten noch 45,0 (= 25 cm^3) H_2SO_4 zugesetzt, und durch Asbest filtriert. Um die Reste des 1:8 Dinitronaphtalins vollständig zu entfernen, wurde das Produkt aus Pyridin umkristallisiert. (Löslichkeit: 1 Teil in 10 Teilen siedendem, resp. in 125 Teilen kaltem C_5H_5N). Es fällt daraus in schönen, gelben Kristallen aus, die mit Wasser und verdünnter HCl gewaschen, den richtigen Schmelzpunkt 211° zeigen.

Ausbeute: 11,0 aus 54,0 des Gemenges.

Durch Reduktion mit Zinn, $SnCl_2$ und Salzsäure wurde dieser Nitrokörper wie folgt in 1:5 Phenylendiamin verwandelt.

In einer Porzellanschale wurde in ein heißes Gemenge aus $SnCl_2$ und HCl . . . 20,0 des Dinitronaphtalins verrührt. Unter öfterem Ersetzen der verkochten Salzsäure wurden nach und nach 40,0 zerkleinertes Zinn zugefügt und die Masse solange in der Wärme verrührt, bis sich ein Tropfen der Flüssigkeit in Wasser rückstandslos löste. Sodann wurde mit 50,0

Wasser verdünnt, vom Zinn abgegossen und aus dem Filtrat das Chlorhydrat der Base durch überschüssige Salzsäure ausgefällt.

Es kristallisiert in feinen, seidenglänzenden Stäbchen die rasch abfiltriert und getrocknet werden müssen, da sie sich in der überstehenden Flüssigkeit verändern. Auch in trockenem Zustand färben sich die Kristalle am Lichte bald graubraun. Das schwefelsaure Salz, das große farblose Blätter bildet, erwies sich viel beständiger.

Es war beabsichtigt, dieses Amin durch Diazotieren und nachheriges Verkochen mit Wasser in 1:5 Dioxynaphtalin umzuwandeln.

Über die Durchführbarkeit dieser Diazotierung finden sich in der Literatur widersprechende Angaben. Erdmann[1]) hat daraus durch Diazotieren und Kuppeln einen Azofarbstoff dargestellt. Aguiar[2]) konnte das Amin nicht diazotieren.

Ich versuchte, nach den Angaben des DRP: 39954[3]), eine abgekühlte Lösung von 5,0 Naphtylendiaminchlorhydrat in 100,0 Wasser gleichzeitig mit einem Überschuß von $\frac{n}{1}$ Nitritlösung durch Einlaufenlassen in ein Gemisch von Eis und Salzsäure zu diazotieren und sodann zu verkochen.

Die entstehende Lösung von Naphtylentetrazochlorid erwies sich aber als ungemein zersetzlich und stark schäumend und ich erhielt eine sehr verunreinigte Masse, so daß zur Beschaffung größerer Mengen des Ausgangsmaterials ein anderer Weg eingeschlagen werden mußte.

Gute Ausbeuten an relativ reinem Dioxynaphtalin erlangte ich bei der Verarbeitung des nach Armstrong[4]) dargestellten 1:5 naphtalindisulfosauren Natriums. Bernthsen[5]) empfiehlt das Zusammenschmelzen bei 300° mit $2\frac{1}{2}$ Teilen KOH. Ich wählte statt KOH das wohlfeilere NaOH und ermittelte durch

---

[1]) A. **247**, 356.
[2]) B. **3**, 27 und **7**, 306
[3]) Frdl: S. 525.
[4]) Ch. Ztg. 1886, 1431.
[5]) B. **20**, 938.

eine Versuchsreihe ein Mengenverhältnis, das die Ausbeute wesentlich vermehrt.

Versuch No:	I.	II.	III.	IV.	V.
Temperatur	300°	250°	250°	250°	300°
$C_{10}H_6(SO_3Na)_2$	20,0	20,0	20,0	20,0	20,0
KOH	50,0	—	—	—	—
NaOH	—	60,0	80,0	90,0	100,0
H_2O	2,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Ausbeute:	45%	48%	61%	57%	49%

Es wurden demnach 40,0 naphtalindisulfosaures Na mit 160,0 zerkleinertem Aetznatron und 10 cm^3 Wasser im Nickeltiegel bei ca. 250° zusammengeschmolzen. Die anfangs dünnflüssige und grünlichbraune Schmelze nimmt nach ca. 15 Minuten Chamoisfarbe an und wird dickbreiig.

Die etwas erkaltete Masse wird rasch in heißem Wasser gelöst und das Dioxynaphtalin sofort durch Salzsäurezusatz unter dem Abzug ausgefällt, da das $C_{10}H_6(ONa)_2$ sich an der Luft bald bräunt. Man erhält so grauweisse, ziemlich reine Kristalle, die, aus Wasser umkristallisiert, lange, ungemein leichte, palmettenförmig anschießende Kristalle vom SmP: 250° bilden. Zum Umkristallisieren von 10,0 braucht man 1 Liter Wasser.

Aus Eisessig, in dem es in der Hitze s. l. l. ist, fällt es beim Erkalten in großer Menge in grauvioletten Kristallen aus, die mittelst Tierkohle entfärbt werden.

Disulfosäure des 1,5-Dioxynaphtalins.

Durch die Einwirkung konzentrierter (englischer) Schwefelsäure wird das 1:5-Dioxynaphtalin nur sehr unvollkommen sulfoniert. Bei schwachem Erhitzen bleibt der Stoff sehr lange ungelöst; erwärmt man stärker, so findet gleichzeitig mit der

Auflösung auch Braunfärbung der Schwefelsäure und kohlige Ausscheidung statt.

Deshalb wurde statt der englischen eine schwach rauchende Schwefelsäure (d=1·9) verwendet, die schon bei ca. 45° lösend wirkt, während die Zersetzung bei dieser Temperatur nur geringfügig ist.

Die relativ besten Resultate ergab der im folgenden beschriebene Arbeitsgang:

10,0 scharf getrocknetes $C_{10}H_6\begin{cases}OH\ldots1\\OH\ldots5\end{cases}$

werden fein gepulvert, in einem Erlmeyerkolben mit 30,0 schwachrauchender Schwefelsäure übergossen, und im Wasserbad eine halbe Stunde lang auf 45—50° erwärmt. Der größte Teil der Substanz geht mit gelbbrauner Farbe in Lösung die zurückbleibenden Knollen werden mit einem Glasstab zerdrückt.

Die klare Sulfosäurelösung wird nach dem Auskühlen auf 60,0 zerstoßenes reines Eis geschüttet, das sich in einer Schale befindet. Zur Klärung wird die so auf 100 cm^3 verdünnte Lösung mit Azethylenruß aufgekocht und nach dem Filtrieren mit 37,0 feinpulverigem Kochsalz versetzt. Das graugrüne Na-Salz der Sulfosäure sammelt sich als Schaum auf der Flüssigkeit, wird abfiltriert und mit gesättigter Salzsoole gewaschen. Durch mehrmals wiederholtes Umkristallisieren aus Wasser wurde sie möglichst vollkommen gereinigt, denn das daraus ihr darzustellende und für die Analyse bestimmte Ba-Salz ist in Wasser unlöslich und läßt keine weitere Reinigung zu.

1,5-dioxynaphtalindisulfosaures Barium

4,0 gereinigtes dioxynaphtalindisulfosaures Na werden in 150,0 Wasser gelöst und bei Siedehitze mit einer zum Kochen erhitzten Lösung von 1,5 g $BaCl_2$ gefällt. Der sofort entstehende kristallinische hellgrüne Niederschlag wird noch heiß abgesaugt und mit destilliertem Wasser ausgekocht.

Die zugesetzte $BaCl_2$-Menge wurde so knapp bemessen, daß sie zur Fällung der gesamten Salzmenge nicht ausreichte um so die Bildung komplexer Ba-Salze auszuschließen.[1])

Wasserbestimmung: Die Substanz verliert bei mehrtägigem Liegen im Schwefelsäure-Exsiccator nach und nach Kristallwasser, denn sie büßte beim nachherigen zweistündigen Erhitzen auf 150° C I.) 6·68% II.) 5·9% III.) 5·05% Wasser ein (als Gewichtsverlust berechnet). Ein Molekularverhältnis ließ sich aus diesen Daten daher nicht aufstellen.

Baryumbestimmung: 0·5 - 0·7 g der bei 150° entwässerten Substanz wurden mit konzentrierter H_2SO_4 abgeraucht, mit etwas NH_4NO_3 oxydiert und bis zur Gewichtskonstanz geglüht.

Es wurden folgende Resultate erhalten:

I.) 0·6757 g Substanz lieferte . . . . . 0·3401 g $BaSO_4$
II.) 0·512 „ „ „ 0·2558 „ „

Gefunden Ba I.) 29·6% II.) 29·4%

Berechnet für $C_{10}H_4\begin{matrix}OH\\SO_3\\SO_3\\OH\end{matrix}\!\!>Ba$ . . . . . 30·1% Ba

Analyse: 0·1662 g Substanz wurde in einem Metallschiffchen mit $PbCrO_4$-pulver gemischt und in einem mit $PbCrO_4$ gefüllten Verbrennungsrohr bei sehr schwacher Hitze während 3 Stunden verbrannt.

0·1662 g Substanz lieferten 0·1591 g CO_2 u. 0·0271 g H_2O

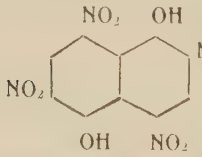
gefunden . . . . 26·11% C 1·81% H

berechnet für $C_{10}H_4(OH)_2(SO_3)_2Ba$ . . . . 26·37% C 1·32% H

Anmerkung: Bei der ersten Analyse wurde ein Jenenser Glasrohr vom $PbCrO_4$ bis zum Schmelzen erweicht.

[1]) Die ersten Analysen ergaben stets zu hohen Ba-Gehalt.

2, 4, 6, 8-Tetranitro 1,5-Dioxynaphtalin



$= C_{10}H_2(OH)_2(NO_2)_4$

Ich habe das Verhalten des 1,5-Dioxynaphtalins gegen Salpetersäure unter den verschiedensten Reaktionsbedingungen untersucht, um diese Nitrierung, die anfangs ziemliche Schwierigkeiten bot, zu einem glatten Verlauf ohne Nebenreaktionen zu bringen.

1. **In wässeriger Lösung:** Eine kleine Menge Dioxynaphtalin in 50,0 Wasser heiß gelöst und abgekühlt, wird von verdünnter HNO_3 (d = 1·1) wenig angegriffen. Beim Kochen entsteht hellgelbe Färbung, beim Erkalten keinerlei Ausscheidung. Mit konzentrierter HNO_3 (d = 1·4) erhält man in derselben Lösung eine gelbbraune schmierige Fällung, die nicht kristallisationsfähig ist.

2. **In fester Form:** 1,0 des obenbeschriebenen Na-salzes der Sulfosäure wurde mit 10,0 rauchender HNO_3 verrührt. Beim Erwärmen entsteht eine gelbbraune, dicke Lösung, die eine kleine Menge eines gelben, stark färbenden, kristallisierenden Niederschlages ausscheidet. Kristalle abfiltriert. Aus ihrer purpurroten Lösung in Salmiakgeist scheiden sich beim Erkalten schöne, metallisch-schimmernde Nadeln des NH_4-Salzes aus. Dieser Nitrokörper ist identisch mit dem unter 5) erhaltenen, doch ist die Ausbeute hier minimal, das Verfahren für die Herstellung größerer Mengen ungeeignet.

3. **Kombinierte Sulfonierung und Nitrierung.** Da sich demnach das Na-salz der Sulfosäure der Nitrierung zugänglicher erwies, als das einfache Dioxynaphtalin, so suchte ich dadurch zum Ziele zu gelangen, daß ich Sulfonierung und Nitrierung nacheinander in derselben Lösung einleitete.

Es wurden 3,0 1,5-Dioxynaphtalin mit 10,0 schwach rauchender H_2SO_4 bei 45° w. o. sulfoniert. Nach dem Erkalten wurde das Nitrierungsgemisch, bestehend aus gleichen Teilen konzentrierter HNO_3 + konzentrierter H_2SO_4 tropfen-

weise zugesetzt. Sofort heftige Reaktion, Braunfärbung, starke Erhitzung, NO_2-Entwicklung. Resultat: schwarzbraune, dicke Flüssigkeit ohne feste Ausscheidungen.

Salpeterschwefelsäure hatte hier jedenfalls zu heftig angegriffen; die Sulfosäurelösung in Schwefelsäure, die (wie früher konstatiert) nur geringe Wärme verträgt, war in der Hitze durch die Salpetersäure oxydiert worden.

4. Bei Eiskühlung. Um nun die Temperatur niedrig zu halten, arbeitete ich mit innerer und äußerer Eiskühlung und um die oxydierende Wirkung zu beheben oder abzuschwächen, ersetzte ich die Salpeterschwefelsäure durch eine Mischung von Salpetersäure und Eisessig (1:2).

Trotzdem schied sich der unter 2) erwähnte Nitrokörper (von welchem ich vorher festgestellt hatte, daß er in etwas verdünnter, kalter Schwefelsäure wenig löslich ist) nicht aus Das braune, klare Reaktionsgemisch gibt mit NaOH einen dunkelbraunen, gelatinösen Niederschlag, der wenig versprechend aussieht.

5. In essigsaurer Lösung. Nunmehr ging ich zur Nitrierung in Eisessiglösung mittelst HNO_3 über, welche mir auch in dem sehr ähnlichen Falle der Nitrierung des o-Biphenols gute Dienste geleistet hatte.

Darstellung: 3,0 kristallisiertes $C_{10}H_6(OH)_2$ (1:5) wird in 90,0 Eisessig in der Wärme gelöst, rasch auf Zimmertemperatur abgekühlt und in einen zweiten Kolben umgegossen, um die an den Wänden ausgeschiedenen Kristallspuren zu entfernen. Dann wird langsam, anfangs tropfenweise, mit 7·5 g konzentrierter HNO_3 (theoretisch genügen 7·1 g) versetzt. Beim Zufügen der ersten Tropfen fällt ein wenig eines schwarzbraunen Zwischenproduktes aus, das später wieder in Lösung geht. Das gelbbraune Gemisch wird unter fortwährenden Schütteln auf ca. 50° erhitzt, worauf sich, namentlich beim Reiben mit einem Glasstab, in der Hitze schon der Nitrokörper in kleinen gelben Kristallen, die an den Wänden haften, ausscheidet Der abfiltrierte Niederschlag wird mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen und aus Eisessig + 2 gtt HCl umkristallisiert.

Man erhält kleine hellgelbe Kristalle, die sich in dest. Wasser wenig mit orangeroter, in säurehaltigem Wasser nur sehr wenig mit gelber, in Eisessig und Alkohol mit brauner Farbe lösen. An der Luft färben sie sich purpurrot, indem sie die Spuren des athmosphärischen Ammoniaks anziehen und sich oberflächlich in das purpurrote NH_4-Salz verwandeln. Eine Spur Salzsäuredampf macht sie wieder hellgelb. Anfangs hielt ich diese Veränderlichkeit für Lichtempfindlichkeit. In der Bunsenflamme verpuffen die Kristalle heftig. Stickstoffbestimmungen s. S. 47.

Die Ausbeute ist auch hier keine gute; aus 3,0 Dioxynaphtalin wurden 1,3 bis 1,4 Nitrokörper (ungereinigt) erhalten, d. i. ca. 20—22% der Theorie. Der Rest der Substanz wird anderweitig verändert und bleibt in Lösung, auch wenn man die Mutterlauge einengt.

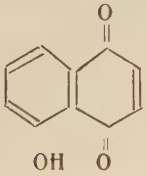
Etwa unverändertes $C_{10}H_6(OH)_2$ könnte man durch Extrahieren mit Aether daraus zurückgewinnen.

Ein oxydativer Abbau scheint in dieser, an 80% betragenden Mutterlaugensubstanz nicht vorgegangen zu sein, denn die Stickoxyde-Entwicklung war während des Nitrierens sehr gering. Bei einer der Hauptsache nach oxydierenden Einwirkung der Salpetersäure wäre nach der Gleichung

$$2\ HNO_3 = O + H_2O + 2\ NO_2$$

Stickdioxyd in sehr großer Menge aufgetreten.

Ich vermute in diesen Mutterlaugen ein Naphtochinon, wie:



(α-Oxy—α Naphtochinon)

das bereits vor Jahren in den Oxydationsprodukten des 1,5 und des 1,8 Dioxynaphtalins, z. B. bei der Behandlung mit Chromsäuregemisch[1]) nachgewiesen wurde.

Ein zweites, hieher gehöriges Naphtochinon, (vermutlich ein Dichinon) der Summenformel $C_{10}H_4O_4$ oder $(C_{10}H_4O_4)_x$

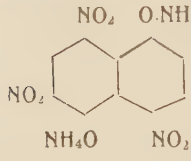
[1]) B. **20**, 934

konnte ich aus dem 1,5 Dioxynaphtalin zwar nicht durch direkte Oxydation, wohl aber auf dem Umweg über das Nitrosoprodukt und das Amin darstellen.

Die Versuche, solche oder ähnliche Chinone aus diesen Mutterlaugen, oder aus ihrem Trockenrückstand zu isolieren, scheiterten infolge der Nichtflüchtigkeit dieser Stoffe.

Salze des 2,4,6,8-Tetranitro-1,5-Dioxynaphtalins.

Durch langsames Erkaltenlassen einer in der Wärme bereiteten, nicht gesättigten Lösung des Nitrokörpers in Salmiakgeist stellte ich das **Ammoniumsalz:**



dar, das sich durch außerordentlich schöne Färbungen auszeichnet. Die Kristalle haben goldkäfergrüne, eigenartig schillernde Flächen. Unter dem Mikroskop bemerkt man parallelverwachsene, orgelpfeifenähnlich angeordnete Stäbchen, die rosarot-grün-violetten Pleochroïsmus zeigen.

Durch rasches Abkühlen der heißgesättigten, amoniakalischen Lösung erhält man dieselbe Substanz in kleinen, unscheinbaren Prismen von rotbrauner Farbe.

Das Ammoniumsalz ist das leichtestlösliche, durch doppelte Umsetzung wurden aus ihm die Metallsalze dargestellt.

Das **Kaliumsalz** bildet kleine, braune, stark glänzende Kriställchen, ist in Wasser wenig mit roter Farbe löslich, in Kalilauge unlöslich. Erhitzt, verpufft es mit Knall und mit größter Heftigkeit, wobei es vom Spatel wegsprüht.

Das **Eisensalz** zeigt braune Färbung und verwittert rasch beim Liegen an der Luft.

Das **Bariumsalz**, das hellgrüne Kristalle bildet, ist in heißem Wasser fast unlöslich. Aus diesem Grunde ist es, wenn auch schön kristallisiert, zur Analyse ungeeignet. Die Bariumbestimmungen ergaben:

I. 24·2%; II. 25·05% III. 26·72% IV. 26·9% V. 26·81%;
berechnet für $C_{10}H_2O_{10}N_4Ba$ . . . . . 28·85% Ba.

Ammoniakbestimmungen im Ammonsalz des Nitrokörpers.

Gang: Das gereinigte Ammonsalz in Wasser gelöst, bei Siedehitze durch Zuträufeln von KOH aus einem Tropftrichter zersetzt, das freie NH_3 durch einstündiges Kochen in 20 cm^3 vorgelegte $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure übergetrieben und den Säurerest in der Vorlage mit $\frac{n}{2}$ Kalilauge zurücktitriert.

1. Bestimmung.

1,2980 Substanz, verbrauchten soviel $\frac{n}{1}$ Schwefelsäure
wie 13·64 cm^3 $\frac{n}{2}$ Kalilauge
zum Zurücktitrieren wurde verbraucht 26·34 cm^3 „ „
Summe 40 cm^3 „ „

Der Stickstofftiter der $\frac{n}{2}$ KOH wurde bestimmt zu 0·00696 g N per cm^3

Ammoniakstickstoff gefunden: 7·32%
berechnet für $C_{10}H_2(NO_2)_4(ONH_4)_2$: 7·48%

2. Bestimmung.

Gang ebenso. Vorgelegt 29·4 cm^3 $\frac{n}{2}$ Salzsäure
zum Zurücktitrieren verbraucht: 18·45 „ $\frac{n}{2}$ Kalilauge
daher haben 1,0590 Substanz soviel NH_3 abgegeben als gleichwertig ist dem Rest von 10·95 cm^3 $\frac{n}{2}$ Kalilauge
gefunden Ammoniakstickstoff = 7·2 %N
berechnet für $C_{10}H_{10}N_6O_{10}$ = 7·48% „

Gesamtstickstoff-Bestimmungen nach Dumas

1. 0,1986 Substanz gaben bei b = 760 mm, t = 17° C ein Volumen v = 27·6 cm^3 N
2. 0,1382 Substanz gaben bei b = 754 mm, t = 22° C ein Volumen v = 20·8 cm^3 N (spurenweise NO haltig)

gefunden: I 16·15 % N
„ II 16·87 % N
berechnet für $C_{10}H_4O_{10}N_4$ 16·47 % N

Ausfärbungen mit 2,4,6,8-Tetranitro—1,5-Dioxynaphtalin.

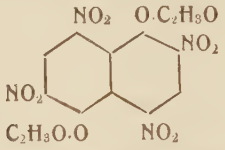
Es wurde aus dem Tetranitrokörper ein ½ perzentiges Färbebad bereitet, mit wenigen Tropfen Essigsäure angesäuert,

bis zur vollständigen Lösung erhitzt und vorgebeizter Kattun darin in der Hitze $^1/_4$ Stunde lang behandelt. Mit Wasser gewaschen und getrocknet zeigt er folgende Färbungen:

Kattun mit Al-Beize . . . . . grau
„ „ Fe-Beize (wenig Fe) . violett
„ „ Fe-Beize (viel Fe) . . violettschwarz
„ „ Cr-Beize . . . . . graubraun

Die Substanz erwies sich demnach als ein intensiver Säurefarbstoff. Ihre Konstitutionsformel rechtfertigt dieses Ergebnis, denn sie enthält 2 Oxygruppen und 4 Nitrogruppen von welch letzteren überdies 2 in o-Stellung zu je einer Oxygruppe stehen.

Diacetylverbindung des 2, 4, 6, 8-Tetranitro— 1,5-Dioxynaphtalins.



2,0 trockenes Ammonsalz des Nitrokörpers werden mit 20,0 Essigsäureanhydrid und 1,0 entwässertem Na-azetat versetzt und die dunkelrote Flüssigkeit unter dem Abzug so lange erhitzt, bis die Farbe über braun in **hellgelb** übergegangen ist. Dann scheidet sich beim Erkalten der Acetylester in hellgelben Kristallen aus, die nach dem Abfiltrieren solange mit verdünntem Salmiakgeist gewaschen werden, bis letzterer nicht mehr rosarot abfließt.

Auch der (hellgelb gefärbte) freie Nitrokörper läßt sich ebenso verarbeiten, doch ist die Darstellung aus dem Ammonsalz praktischer, weil der Farbenumschlag der Lösung ein trefflicher Indicator für die Beendigung der Umsetzung ist.

Eigenschaften:

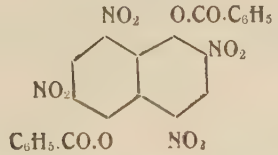
Die Substanz bildet hellgelbe, körnige, luftbeständige Kristalle, unlöslich in Wasser, Alkohol und Aether und den gewöhnlich verwendeten Solventien, etwas löslich in solventnaphta und in kochendem Niobeöl (Benzoësäuremethylester)

Aus diesem wurde sie auch umkristallisiert. Von kaltem, verdünntem Salmiakgeist wird sie nicht angegriffen, während sie von kochendem rückverseift wird. Im Kapillarrohr färbt sie sich bei ca. 145° rötlich, dann purpurn und zersetzt sich bei 255° unter teilweiser Destillation.

Analyse (nach Dennstedt) 0,1868 Substanz ergaben
0,2706 CO_2 und 0,0446 H_2O

Gefunden: 39·50% C und 2·64% H
für $C_{14}H_5O_{12}N_4$ berechnet: 39·63% „ „ 1·89% „

Dibenzoylester des 2, 4, 6, 8-Tetranitro—1,5-Dioxynaphtalins



Zu seiner Darstellung versuchte ich anfangs nach Schotten-Baumann in stark alkalischer, wässriger Lösung zu benzoylieren, u. zw. ging ich, da sich das Na-Salz in Natronlauge zu schwer löslich erwies, vom Ammonsalz des Nitrokörpers aus.

0,5 Ammonsalz in 150,0 Wasser gelöst, in der Kälte mit 10,0 Natronlauge versetzt, langsam Benzoylchlorid zugetropft und einige Zeit geschüttelt. Die rote Lösung verändert sich nicht, insolange sie alkalisch ist; im Moment des Auftretens saurer Reaktion fällt ein gelber, feiner Niederschlag aus, der aus dem freigemachten, unveränderten Nitrokörper besteht.

Nachweis: Mit kaltem Salmiakgeist purpurrote Lösung. Ich bin deshalb hier ebenso verfahren, wie beim Acetylester:

2,0 trockenes Ammonsalz in 15,0 Benzoylchlorid aufgenommen und unter dem Abzug erhitzt. Der neue Ester fällt schon in der Hitze in gelben Kristallen aus, die sich beim Erkalten in so großer Menge abscheiden, daß die Flüssigkeit erstarrt. Es wurde mit Aether verdünnt, filtriert, die Kristalle mit wasserfreiem Alkohol bis zum Verschwinden

des Geruchs nach Benzoylchlorid gewaschen und schließlich mit verdünntem Salmiakgeist solange extrahiert, bis dieser nicht mehr rosarot ablief.

Die gelben Kristalle sind unlöslich in allen gewöhnlichen Lösungsmitteln und schmelzen nicht scharf, sondern zwischen 210° und 220° C unter teilweiser Zersetzung. Sie wurden in gewöhnlichem Petroleum aufgelöst, mit Ligroïn ausgefällt und mit Aether gewaschen.

Stickstoffbestimmung nach Dumas:

0,2107 Substanz ergaben bei 745 mm Druck und 19° C 18·6 cm^3 N

Gefunden: 9·94% N

berechnet für $C_6H_3N_3O$ 10·22% N

Purpursäure des 2, 4, 6, 8-Tetranitro — 1,5-Dioxynaphtalins.

Da der hier vorliegende Nitrokörper die für die Purpursäurebildung typische Gruppierung $\overset{(OH}{1} : \overset{NO_2}{2} : \overset{NO_2)}{4}$ zweimal aufweist, so stand zu erwarten, daß er mit Cyankalium in diesem Sinne reagieren werde.

In wässriger und ammoniakalischer Lösung mit KCN behandelt, war zwar vorübergehend intensive Purpurfärbung, aber keine feste Ausscheidung zu konstatieren, denn die hier entstehende Purpursäure ist in Wasser sehr leicht löslich und in Lösung sehr zersetzlich. Ich stellte den Versuch deshalb in alkoholischer Lösung folgendermaßen an:

0,5 Nitrokörper wurden in 30,0 absolutem Alkohol gelöst, wenige gtt. konzentrierte Ammoniakflüssigkeit zugesetzt und unter dem Abzug zum Kochen erhitzt. Tropfenweise wurde nun eine heiße, konzentrierte Lösung von 1,0 Cyankalium in Alkohol zugesetzt Es schied sich ein dunkelbrauner kristallisierter Niederschlag aus, der sofort abfiltriert und mit Alkohol und Aether gewaschen wurde.

Die Kristalle geben mit Wasser eine intensiv purpurrote Lösung, die sich aber nach wenigen Minuten graubraun verfärbt. Erhitzt riechen sie nach Blausäure und verpuffen später.

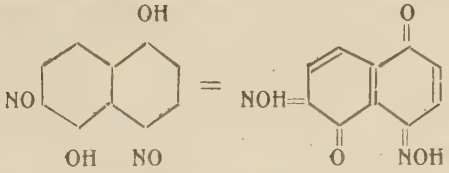
Eine kleine Menge der gründlich gewaschenen Kristalle wurde mit $KOH + FeSO_4 + FeCl_3$ versetzt und gekocht. Es trat gelbbraune Färbung und Ausscheidung eines Niederschlages ein. Beim Ansäuern mit HCl erfolgte sofort Berlinerblaubildung. Es war demnach CN in das Molekül eingetreten und es liegt hier eine Naphtylpurpursäure vor.

Von einer Analyse dieser Substanz wurde, ihrer Zersetzlichkeit wegen, Abstand genommen.

Anmerkung: Bis zu diesem Punkte wurde die vorliegende Arbeit im Laboratorium des k. k. techn. Gewerbe-Museums in Wien gebracht: die nun folgenden Untersuchungen wurden im II. Univ. Laboratorium in Basel ausgeführt.

4,6-Dinitroso—1,5-Dioxynaphtalin
oder 1,4-Naphtochinonoxim—5,6-Chinonoxim

Formel:



Vorversuche:

I) In eine kaltgesättigte, angesäuerte Lösung von 1,5-Dioxynaphtalin in Eisessig wurde die berechnete Menge Nitritlösung eingetropft. Es fällt ein schwarzer, pulveriger Niederschlag aus, der nicht zur Kristallisation zu bringen ist.

II) Nach den Angaben von Clausius, (B: **23**, 521), der das 2,7-Dioxynaphtalin nitrosierte:

Feingepulvertes 1,5-Dioxynaphtalin in angesäuertem Wasser suspendiert und unter Eiskühlung die aequivalente Nitritmenge verrührt. Das feste Dioxynaphtalin wird nur in geringem Maße angegriffen; schon nach dem Zusatz der ersten gtt $NaNO_2$ läßt sich dauernd freie HNO_2 nachweisen. Resultat: graubrauner Bodensatz, aus dem man durch kochenden Eisessig und Tierkohle das Ausgangsmaterial vom SmP: 250° zurückgewinnen kann.

III) In eine gemeinsame Lösung von 1,5-Dioxynaphtalin und dem Aequivalentgewicht Nitrit in verdünnter Na-lauge

wird unter Eiskühlung verdünnte HCl geträufelt bis zur schwachsauren Reaktion. Resultat: gelbbrauner, flockiger Niederschlag, der sich in NaOH mit intensiv **purpurroter** Farbe löst.

IV. 1,5-Dioxynaphtalin in aetherischer Lösung mit verdünnter Schwefelsäure unterschichtet, eisgekühlt und die vorberechnete Nitritmenge langsam zugetropft. Nach mehrstündigem Stehen wurde der Aether abgehebert und verdunstet. Als Rückstand bleiben braune Krusten, untermischt mit einer kleinen Menge orangeroter Kristalle, welch letztere sich als die Träger der Farbenerscheinung mit NaOH erweisen.

V. Da die Menge der orangeroten Kristalle sich bei einer Wiederholung des Versuches IV bei eintägigem Stehenlassen der aetherischen Lösung unter Luftabschluß beträchtlich vermehrte, schloß ich, daß diese träge verlaufende Nitrosierung hauptsächlich durch die lange Nachwirkung der im Aether gelöst bleibenden salpetrigen Säure zustande kommt. Ich ersetzte im folgenden den Aether durch den vollkommener lösenden Alkohol und bewirkte so, daß das primär gebildete unbeständige Aethylnitrit bei langsam geführter Zersetzung (zwischen $+5$ und $+10^0$) sein Stickoxyd vollständig an das Dioxynaphtalin abgab, so daß die erzielte Ausbeute an Nitrosokörper der theoretischen fast gleichkommt.

Darstellung:

15,0 kristallisiertes 1,5-Dioxynaphtalin werden in 300,0 Alkohol gelöst, mit einer Lösung von 14,8 Natriumnitrit in 60,0 warmem Wasser vereinigt und unter äußerer Eiskühlung und ständigem Rühren solange tropfenweise mit verdünnter HCl versetzt, bis durch die Blaufärbung von Congopapier die Anwesenheit freier HCl nachweisbar ist.

Die anfangs farblose Lösung nimmt nach und nach tiefrote Färbung an und trübt sich.

Zur Vervollständigung der Umsetzung bewahrt man sie $\frac{1}{2}$ Tag lang im Eisschrank bei $5—10^0$ C auf, bis sie nicht mehr nach Aethylnitrit riecht. Es ist nicht vorteilhaft, das **Gefäß selbst** mit Eis zu umgeben, weil die Zersetzung dann zu langsam vor sich geht, während andererseits bei Zimmer-

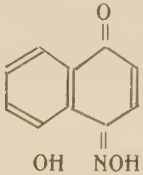
temperatur die Verflüchtigung des Aethylnitrits zu schnell verläuft.

Sodann wird durch Zusatz von 1200,0 Wasser und 10,0 konzentrierter Salzsäure der Nitrosokörper in glänzenden roten Kristallen, die mit Wasser gewaschen werden, ausgefällt. Da dieser Stoff die Einwirkung siedender Lösungsmittel nicht verträgt, wird er derart umkristallisiert, daß man die kaltgesättigte alkoholische Lösung mit der vierfachen Menge angesäuerten Wassers fällt.

Eigenschaften:

Granatrote glitzernde Kristalle mit bläulichem Flächenschimmer, die sich beim Erhitzen auf 168 –170° braun färben und bei 218–219° kohlige Zersetzung erleiden. Wenig löslich in Wasser mit orangegelber Farbe, leicht löslich in Alkohol, Aether und Eisessig mit dunkelroter Farbe. Aus der siedenden Eisessiglösung scheiden sich beim Erkalten grünlichschwarze zersetzte Krusten ab In NaOH und KOH sehr leicht löslich mit intensiv purpurroter Farbe, wird es daraus durch konz. HCl in rotbraunen Flocken unverändert gefällt.

Gegenüber dem ihm sowohl konstitutiv als auch qualitativ sehr ähnlichen Juglon:



(B. 18, 208; 20, 940)

zeigt es in folgenden Punkten abweichendes Verhalten:

	Mein Nitrosokörper:	Juglon:
Farbe der Lösung in Salmiakgeist:	purpurrot	orange
Kochender Eisessig als Kristallisationsmittel wirkt ein:	zersetzend	gibt schöne Ndln.
Konzentr. H_2SO_4 löst es auf mit;	violetter	blutroter Farbe
und beim Zusatz von Wasser resultiert:	orangegelbe Lösung	unveränderte Ausscheidung
erhitzt man aber die H_2SO_4-Lösung bis zum Sieden, kühlt dann ab und verdünnt mit Wasser, so erhält man:	braune amorphe Fällung	Klare Lösung infolge Bildung einer Sulfosäure.

Stickstoffbestimmung:

I. 0·2239 g Substanz gaben bei t = 10° C, b = 746 mm
v = 23·6 cm³ N

II. 0·1503 g „ „ „ t = 19°, b = 744 mm
v = 16·9 cm³ N

gefunden: I 12·38 % N
II 12·64 % N

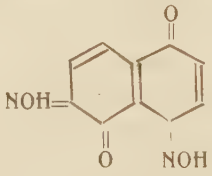
für $C_{10}H_6N_2O_4$ berechnet 12·85 % N

Konstitution:

Die ortho-Ständigkeit mindestens einer der Nitrosogruppen wurde mit Hilfe eines von Professor Nietzky empfohlenen, praktischen Handgriffs, der sogenannten „Hausschlüsselreaktion" erwiesen. Sie besteht darin, daß man eine kleine Menge des fraglichen o-Chinonoxims in heißem Wasser löst, mit essigsaurem Na versetzt und die unglasierte, reine Außenseite einer Porzellanschale damit benetzt. Kratzt man nun darauf mit einem rostfreien Eisenstück, am besten einem Schlüssel, so treten die Linienzüge nach einigen Sekunden tiefgrün und deutlich hervor (Bildung eines Eisenlacks). Para-Chinonoxime, die kein Färbevermögen haben, geben diese Reaktion nicht.

Anmerkung: Die Paraständigkeit der 2. (NOH)-Gruppe wurde aus dem Verhalten des daraus dargestellten Dioxims gefolgert. (s. S. 62.)

Seine Konstitutionsformel ist demnach:



Ausfärbungen:

Ein erbsengroßes Stück der Substanz in heißem Wasser gelöst, mit etwas Na-azetat und 3 gtt Essigsäure versetzt, vorgebeizten Kattun eingetragen und aufgekocht. Sie färbt:

auf Eisenbeize mit viel Fe . . . schwarz
„ „ „ wenig Fe . . grünlichgrau
„ Chrombeize . . . . . graubraun
„ Aluminiumbeize . . . . . zieht nicht an

Metallsalze des Chinonoxims wurden aus dem Ammonsalz durch doppelte Umsetzung hergestellt.

Von diesen sind in Wasser leicht löslich:

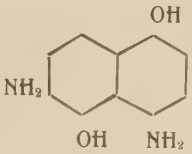
das bordeauxrote Bariumsalz
das dunkelrote Silbersalz
das blauviolette Kupfersalz

hingegen in kaltem Wasser schwer löslich:

das **dunkelviolette** Bleisalz und
das dunkelrote Magnesiumsalz.

Das Magnesiumsalz ist in heißem Wasser mit orangeroter Farbe löslich und kristallisiert daraus beim Erkalten in roten, glitzernden Kristallen.

1,5-Dioxy-4,6-Naphtylendiamin



Darstellungen:

I) Reduktion in salzsaurer Lösung.

In einer Reibschale, die von einer Kältemischung umgeben ist, verrührt man 10,0 umkristallisiertes 1,4-Naphtochinonoxim-5,6-Chinonoxim mit 30 cm^3 konzentrierter Salzsäure und fügt portionenweise eine eiskalte Lösung von

45,0 $SnCl_2$ + 60,0 kz. HCl + 1,0 Sn

unter ständigem Verreiben hinzu. Die roten Kristalle gehen innert einiger Minuten in Lösung; dagegen scheidet sich ein schwarzes, körniges Zwischenprodukt aus. Man überträgt die Mischung in einen Kochkolben, spült mit konz. HCl nach und erwärmt gelinde, bis der schwarze Niederschlag sich wieder gelöst hat. Beim Erkalten scheidet sich das Zinndoppelsalz des Chlorhydrats der Base in langen, gelben, zu Büscheln vereinigten Nadeln aus. Sie werden über Asbest filtriert, mit eiskalter, verdünnter Salzsäure gewaschen und durch dreimal wiederholtes Auflösen in destilliertem Wasser und Ausfällen mit dem doppelten Volumen kz. HCl. vom

Zinn befreit. Diese Operation muß mit möglichster Beschleunigung vorgenommen werden, da sich das Chlorhydrat in feuchtem Zustand an der Luft sehr rasch oxydiert.

Während die anfangs beabsichtigte Ausfällung des Zinnes durch Zink und durch Schwefelwasserstoff zu unerfreulichen Schmieren geführt hatte, erhielt ich auf die genannte Weise vollkommen zinnfreie Kristalle, denn sie gaben (nach dreimaligem Umkristallisieren):

1. in saurer Lösung mit SH_2 keinen Niederschlag,
2. an einem Zinkstreifen keinen Zinnbaum
3. auf dem Platinblech nur einen minimalen Glührückstand.

Die Ausbeuten bei diesem Verfahren bewegen sich zwischen 20 und 25% der Theorie (I 2·6 g; II 2·8 g; III 2·65 g aus 10 g) sie werden offenbar durch den Umstand stark herabgedrückt, daß weder das Chinonoxim noch das Amin die Siedetemperatur vertragen. Zum Zwecke der Beschaffung größerer Aminmengen, deren ich für die Darstellung des Chinons und der Doppelsalze bedurfte, mußte ich mich einer andern Methode bedienen, die das Arbeiten in der Kälte erlaubt.

II) Reduktion in alkoholischer Lösung.

10,0 umkristallisiertes 1,4-Naphtochinonoxim-5,6-Chinonoxim werden in einem dickwandigem Stöpselkolben in 200,0 Alkohol in der Kälte gelöst, mit 10 cm^3 konz. HCl angesäuert und sodann mit 45,0 festem $SnCl_2$ unter häufigem Schütteln versetzt. Beim Eintragen des $SnCl_2$ tritt anfangs starke Erwärmung ein, die man durch Eintauchen in Eiswasser behebt. Die rote Flüssigkeit wird nach und nach braunschwarz und undurchsichtig, später gelbbraun und klar und scheidet eine kleine Menge eines weißen Sn-haltigen Niederschlags aus, der in Laugen und Säuren unlöslich ist.

Man filtriert nun in einen Fraktionierkolben und destilliert unter einer kräftig wirkenden Saugpumpe den Alkohol und die Salzsäure bei Zimmertemperatur ab. Das in die Flüssigkeit mündende Capillarrohr wird mit der Leuchtgas-

leitung in Verbindung gesetzt, um die Oxydation des sich ausscheidenden Amins durch die Luft zu verhüten.

Der graugefärbte Kolbenrückstand wird in wenig Wasser aufgenommen, daraus das Zinndoppelsalz durch Zusatz der doppelten Menge kz. HCl ausgefällt, sodann wie bei I) angegeben gereinigt und mit Aether getrocknet.

Auf diesem Wege erhielt ich bei raschem Arbeiten aus je 10,0 Chinonoxim nahe an 5,0 salzsaures Amin.

Eigenschaften.

In reinem Zustand bildet das salzsaure Amin goldgelb glänzende Nadeln, die sich aber, der Luft und dem Lichte ausgesetzt, schon nach wenigen Stunden grauschwarz färben. Sie schmelzen unter Zersetzung bei 222° C, sind sehr leicht löslich in Wasser und Alkohol, unlöslich in Aether. Die wässrige Lösung färbt sich schon nach wenigen Sekunden blau, zeigt gelbblaue Fluorescenz, färbt weiches Holz schön rosarot und erzeugt auf der Haut anhaftende schwarze Flecke. In chemischer Hinsicht wirkt die Lösung namentlich auf Edelmetallsalze stark reduzierend. So desoxydiert sie z. B. Höllensteinlösung in der Kälte unter Bildung eines schönen Silberspiegels. (Sie würde auch als photogr. Entwickler wirksam sein.) Aus einer Platinichloridlösung fällt sie sogar statt des zu erwartenden Platindoppelsalzes metallisches Pt. Das Amin selbst wird dabei zum Chinon (S. 59) oxydiert, welches an seiner Unlöslichkeit in den gew. Solventien und seiner Löslichkeit in Amylalkohol erkannt wurde.

Stickstoffbestimmung:

0·1391 g Substanz gaben bei t = 21° C u b = 734 mm v = 13·1 cm^3 N entsprechend: 10·35% N

für $C_{10}H_4(OH)_2(NH_2)_2+2HCl$ berechnet 10·65% N

Chlorbestimmungen:

Über festem Kali bei Zimmertemperatur getrocknet verlor die Substanz immer etwas Salzsäure u. zw. gaben

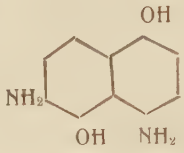
I) 0·3796 g Substanz . . . . 0·4054 g AgCl = 0·1003 g Cl;

gefunden: I) 26·46% Cl

II) 0·4650 g Substanz . . . . 0·4983 g AgCl = 0·1233 g Cl;
gefunden: II) 26·53% Cl

für $C_{10}H_4(OH)_2(NH_2)_2 + 2HCl$ berechnet: 27% Cl

Die freie Base:



wurde aus dem Chlorhydrat durch Sättigen der wässrigen Lösung mit festem Natriumsulfit in weißen Blättchen isoliert. Sie ist äußerst unbeständig und oxydiert innerhalb weniger Minuten.

Ein Azetylderivat der Base suchte ich durch mehrstündiges Kochen einer Lösung von 3,0 salzsaurem Amin + 30,0 Essigsäureanhydrid + 1,0 Natriumazetat zu bereiten. Die Versuche scheiterten an der Hitzeunbeständigkeit des Ausgangsmaterials.

Das Pikrinsäuredoppelsalz der Base erhielt ich in braungelben, glänzenden Nadeln beim Versetzen der Lösung von 1,0 Aminchlorhydrat in 20,0 Wasser mit einer **verdünnten,** wässrigen Pikrinsäurelösung.

Der Stoff ist wenig löslich in kaltem Wasser, sehr leicht löslich in Alkohol.

Durch Waschen mit kaltem Wasser und Umkristallisieren aus lauem Wasser erhielt ich ihn säurefrei in grünlichgelben, unbeständigen Nadeln, die sich bei 183—185° C zersetzen. Bei raschem Erhitzen verpufft die Substanz ziemlich heftig.

Stickstoffbestimmung:

0·0785 g Substanz ergaben bei t = 18° C, b = 743 mm (am 20/VII. 07; 9h a. m.) . . N = 12·2 cm^3

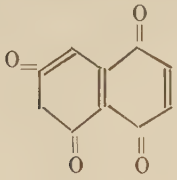
gefunden 17·54% N

Berechnet für $C_{22}H_{16}O_{16}N_8$ (1 Mol Base + 2 Mol Säure) 17·28% N

(„ „ $C_{16}H_{13}O_9N_5$ (1 „ „ + 1 „ „) 16·71% N)

Dem vorliegenden Pikrinsäuredoppelsalz entspricht daher die Formel: $C_{10}H_4 \begin{cases} (OH)_2 \ldots\ldots (1:5) \\ (NH_2)_2 \ldots\ldots (4:6) \end{cases} + 2C_6H_2(NO_2)_3.OH$

1,4-5,6-Naphtodichinon



(?)

Vorversuche:

I) 0,5 g 1,5-Dioxy-4,6-Naphtylendiaminchlorhydrat wurde in Wasser gelöst, mit Schwefelsäure angesäuert und mit wenigen Tropfen einer wässrigen Chromsäurelösung oxydiert. Es fällt sofort ein violetter Niederschlag in geringer Menge aus, der nach wenigen Sekunden braun und feinpulverig wird.

II) $0{,}_5$ des Aminchlorhydrats werden in wenig Wasser rasch gelöst, mit verdünnter Schwefelsäure angesäuert und mit einer konzentrierten Na-bichromatlösung versetzt. Die Mischung färbt sich zuerst violett, dann dunkelbraun und es scheidet sich ein braunes, amorphes Pulver aus.

III) $0{,}_5$ Aminchlorhydrat werden rasch in 10,0 kaltem Wasser gelöst, mit 5,0 verdünnter Salzsäure versetzt und unter äußerer Eiskühlung, tropfenweise mit einer eiskalten konzentrierten Lösung, von vacuumsublimiertem $FeCl_3$ (Merck) versetzt. Die Flüssigkeit färbt sich erst hellviolett, dann tiefrot, schließlich braun und scheidet denselben braunen feinpulverigen Niederschlag aus.

Der sub I bis III erhaltene Niederschlag erwies sich als zur Analyse ungeeignet, da er in Lösungsmitteln nur spurenweise löslich, nicht zur Kristallisation zu bringen und auch mit Wasserdämpfen nicht flüchtig ist. Er behält überdies kleine Mengen Cr resp. Fe mit großer Zähigkeit zurück. Selbst nach mehrfachen Extrahieren mit Wasser und Alkohol hinterläßt er auf dem Platinblech einen glühbeständigen, schwärzlichen Rückstand. (Wahrscheinlich entstehen nebenbei sogleich die Cr- und Fe-Lacke des gesuchten Chinons.)

Um nun diese Verunreinigungen auszuschließen, ging ich zur Oxydation mitteist H_2O_2 in neutraler Lösung über, einer Methode, die Prof. Rupe und E. Stülcken[1]) in dem

[1]) Dissertation, Basel 1906.

ähnlichen Falle der Chinondarstellung aus 1,5,8-Triaminonaphtalin nach umständlichen Vorversuchen als die vorteilhafteste erkannt hatten.

Darstellung:

2,0 frisch dargestelltes Aminchlorhydrat wurden durch Umkristallisation gereinigt, in 40,0 Wasser in der Kälte rasch gelöst und unter Eiskühlung langsam mit 10 cm^3 einer 3%igen H_2O_2lösung (Merck) versetzt. Die anfangs klare Flüssigkeit geht über Violett und Dunkelrot in ein trübes Braun über und läßt einen hellbraunen feinpulverigen Niederschlag ausfallen, der nach mehrstündigem Absitzen abfiltriert und mit Wasser und Alkohol gewaschen wird. Getrocknet bildet das Naphtodichinon ein gelbbraunes Pulver, das in Wasser, Alkohol, Aether und Benzol nur spurenweise mit gelber Farbe löslich; in Eisessig und Amylalkohol mit rotbrauner Farbe wenig löslich ist. Es ließ sich aus keinem Lösungsmittel umkristallisieren und zersetzt sich beim Erhitzen auf 210°. Natronlauge nimmt es mit brauner Farbe auf und scheidet es beim Ansäuern in braunen, amorphen Flocken wieder aus.

Zur Prüfung auf Stickstoff wurde eine kleine Menge der trockenen Substanz mit Natrium zusammengeschmolzen, in Wasser aufgenommen, mit NaOH, $FeSO_4$ und $FeCl_3$ versetzt und mit Salzsäure angesäuert. Es trat **keine** Bildung von Berlinerblau auf; ein Beweis, daß aller Stickstoff durch das Wasserstoffsuperoxyd wegoxydiert worden war.

Analysen:

I) 0·1282 g Substanz gaben 0·2975 g CO_2 und 0·0261 g H_2O

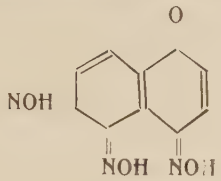
II) 0·1714 g „ „ 0·3989 g „ „ 0·0348 g „

gefunden: I) 63·3 % C und 2·2 % H

II) 63·51% C „ 2·29% H

für $C_{10}H_4O_4$ berechnet: 63·84% C „ 2·12% H

1,4-Naphtochinonoxim-5,6-Dioxim



Es werden 5,o 4,6-Dinitroso-1,5-Dioxynaphtalin und
10,o salzsaures Hydroxylamin in
70,o Alkohol eingetragen, mit wenigen Tropfen Salzsäure versetzt und unter dem Rückflußkühler mehrere Stunden lang bei schwachem Sieden erhalten. Da während der sehr langsam verlaufenden Reaktion **kein** Farbenumschlag der Lösung eintritt, so benützt man als Indicator für den Grad der Vollständigkeit der Umsetzung ein schwach angesäuertes Gemenge aus 1 Teil Alkohol + 4 Teilen Wasser. Man beendet das Erhitzen, sobald ein Tropfen des Kolbeninhaltes, damit versetzt, nur mehr eine ganz kleine Menge Niederschlag absetzt. Das neue Oxim ist nämlich in dieser Mischung löslich, der Nitrosokörper (wie früher erwähnt) unlöslich. Nach 3—4stündigem Erhitzen ist der größte Teil des Ausgangsmaterials umgesetzt. Längeres Sieden verringert die Ausbeute, statt sie zu erhöhen, denn die Zersetzungsprodukte des wenig hitzebeständigen Ausgangsmaterials verschmieren das fertige Produkt und machen umständliche Reinigung notwendig. Die rotbraune Flüssigkeit wird nunmehr, mit 300,o angesäuertem Wasser verdünnt, 1 Stunde stehen gelassen. Der unveränderte Rest des Nitrosokörpers (ca. $\frac{3}{4}$ g) scheidet sich in rotbraunen Flocken aus, während das in verdünntem Alkohol leicht lösliche neue Oxim in Lösung bleibt.

Aus dem Filtrat verjagt man durch Kochen den Alkohol und kristallisiert die ausgeschiedene Kristallmasse aus heissem Wasser unter Zusatz von Tierkohle um.

Eigenschaften: Man erhält so orangegelbe, feine Nadeln, die sich an der Luft braun färben und sich in Wasser wenig mit rötlichgelber, in Alkohol leicht mit roter Farbe lösen.

Im Kapillarröhrchen beginnt die Substanz bei 155 - 158° sich zu schwärzen und zersetzt sich von da ab unter kohliger Schwärzung des ganzen Röhrchens.

Von dem Nitrosokörper, aus dem sie entstanden ist und dem sie sowohl in der Konstitution, als in den Eigenschaften sehr ähnlich ist, unterscheidet sie sich in folgenden Punkten:

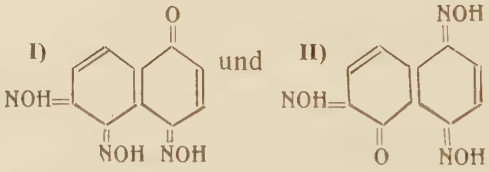
	1,4 Naphtochinon-oxim-5,6-Dioxim	1,4-Naphtochinon-oxim-5,6-Chinonoxim
Aussehen:	kl. orangef. Nadeln	gr.rote, blauschill.Ndl.
Kristallisationsmittel:	heißes Wasser	nur verd.Alkohol ¦ HCl
Zersetzungspunkt:	155—158° C	168—170°
Lösung in NaOH:	gelbbraun	purpurrot
Verhalten an der Luft:	bräunt sich bald	bleibt beständig

Stickstoffbestimmung: 0·1832 g Substanz gaben bei t = 15° C und b = 749 mm (12./VII. 07, 10h a. m.) 28·3 cm³N entsprechend

0·03266 g N oder in % gefunden 17·84% N

für $C_{10}H_7N_3O_4$ berechnet 18 % N

Nun sind für diese Summenformel 2 Stellungsisomere möglich:

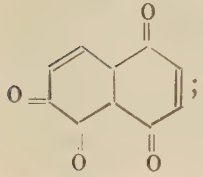


die sich in ihrem Verhalten gegen gebeizten Kattun unterscheiden müssen.

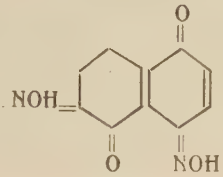
Ein Stoff von der Formel II muß als o-Chinonoxim anfärben, Stoff I hingegen wird als p-Chinonoxim keine Farbstoffnatur besitzen.

Da es sich nun zeigte, daß vorgebeizter Kattun von der vorliegenden Substanz **nicht** angefärbt wird und auch die S. 54 erwähnte „Schlüsselprobe" negativ ausfällt, so ist ihm die Formel I zuzuschreibnn.

In weiterer Folge resultieren daraus die Lagerungsformeln:

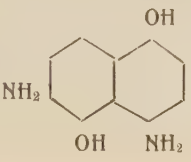


für das Dichinon



für das Dichinondioxim

und



f. d. Diaminodioxynaphtalin

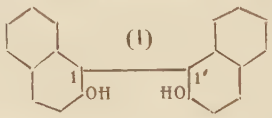
da sie die Substituenten in derselben Stellung besitzen müssen

III.

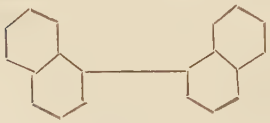
Über die Konstitution des αα-Binaphtols.

Über die Bindungsverhältnisse der Binaphtole und ihre konstitutive und genetische Zugehörigkeit zu den 3 Binaphtylen herrscht gegenwärtig noch nicht vollkommene Klarheit.

Für das ββ Binaphtol stellten Fosse[1]) und P. Julius[2]) die Formel I

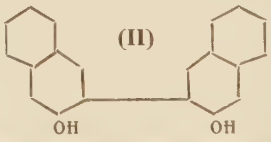


auf, die auch Beilstein[3]) und Jacobsen[4]), wenn auch mit einigem Vorbehalt, übernommen haben. Für ihre Richtigkeit spricht vor Allem der Umstand, daß dieses Binaphtol bei der Destillation mit Zinkstaub αα-Binaphtyl:



liefert, also seine Kernbindung in der α-Stellung hat.

Pozzi-Escot[5]) stellte dem eine andere Konstitutionsformel gegenüber nämlich:



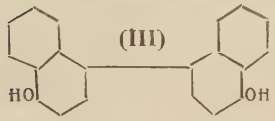
die aber viel geringere Berechtigung besitzt. Ein so zusammengesetztes Binaphtol müßte, mit Diazokörpern vereinigt, Azofarbstoffe zu bilden vermögen.

---

[1]) Bl. [3] **19**, 610; **21**, 650.
[2]) Ch. Ind. **10**, 97.
[3]) Beilst. II, 857.
[4]) Meyer Jacobsen II/1, 458.
[5]) Compt. r. **138**, 1618.

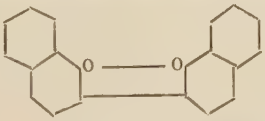
Nun wurde aber von Julius[1]) nachgewiesen, daß es nicht kuppelungsfähig ist und man muß der Formel I daher größere Berechtigung zusprechen. Der Nachweis der Bindungsstelle 1—1' konnte bis vor kurzem allerdings nur durch einen Schmelz- und Destillationsprozeß bei sehr hoher Temperatur erbracht werden und unter solcher Einwirkung hat man mehrfach schon Wanderungen einer Bindung an eine benachbarte Stelle beobachtet.

Für das αα-Binaphtol ist heute die Formel III üblich,

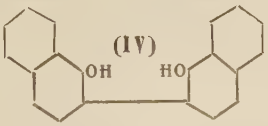


(III)

die sich auf die Arbeiten von Dianin[2]) und Onufrowicz[3]) stützt. Nun liefert aber dieser Stoff, wie Prof. Friedländer fand, bei der Oxydation mittelst $K_2Cr_2O_7$ und H_2SO_4 das Chinon:



und es spricht daher Manches für die Ansicht, daß diesem Binaphtol die Lagerung:



(IV)

zukommt.

Wenn diese Formel IV die richtige ist, so muß das αα-Binaphtol als Dioxyderivat des ββ-Binaphtyls bei der Zinkstaubdestillation in dieses übergehen.

Die Erbringung dieses Beweises ist der Zweck der vorliegenden Arbeit.

Wegen der schwierigen Beschaffung größerer Mengen von αα-Binaphtol habe ich zunächst die günstigsten Reaktionsbedingungen an der Zinkstaubdestillation des viel leichter zugänglichen ββ-Binaphtols studiert. Unter Benützung der von Walder[4]) gegebenen Vorschrift führte ich β-Naphtol mittelst $FeCl_3$-Lösung in ββ-Binaphtol über und unterwarf

[1]) Z. f. Textilchem. **4**, 12.
[2]) Dianin Ж russ. ch. Ges. **6**, 183.
[3]) B. **21**, 3562; **23**, 3368.
[4]) B. **15**, 2166.

dieses Produkt nach sorgfältiger Reinigung im Kaliglasrohr bei dunkler Rotglut der Zinkstaubdestillation.

Das als halbfeste gelbbraune Masse erhaltene αα-Binaphtyl reinigte ich durch Überführung in das Pikrinsäuredoppelsalz $C_{20}H_{14}$, $2C_6H_2(NO_2)_3OH$ und zersetzte letzteres durch Natronlauge Der aus Benzol und Ligroïn umkristallisierte Kohlenwasserstoff zeigt F.P: 154—155°, konform den Angaben Walders.

Nachdem durch diesen Vorversuch eine Basis für die Bearbeitung des isomeren ββ-Binaphtyls gewonnen war, ging ich unter Einhaltung des gleichen Arbeitsvorganges an die Untersuchung der Reduktionsprodukte des aus α-Naphtol dargestellten αα-Binaphtols.

Darstellung von αα-Binaphtyl aus β-Naphtol.

In einen emaillierten bedeckten Eisenkessel, der 2000,0 siedendes Wasser enthält, werden 10,0 β-Naphtol eingetragen. Dieser im Sieden erhaltenen Lösung wird aus einem Tropftrichter eine Lösung von: 15,0 $FeCl_3$ in 50,0 Wasser unter ständigem Rühren so lange zugefügt, bis ein überschüssiger Tropfen keine Grünfärbung der Flüssigkeit mehr erzeugt. Ein größerer Überschuss von $FeCl_3$, besonders der Zusatz des **festen** Salzes ist zu vermeiden, da es den Niederschlag braun und schmierig macht Die sehr voluminöse, gelbliche Fällung ballt sich bei längerem Kochen zusammen, wird koliert, mit 1000,0 Wasser $\frac{1}{4}$ Stunde lang ausgekocht, um die Reste des β-Naphtols und der Eisenchloride zu entfernen, sodann aus Benzol, zuletzt aus Alkohol umkristallisiert.

5,0 dieses ββ-Binaphtols werden mit 40,0 Zinkstaub innig gemischt, in ein 500 mm langes, 20 mm weites einseitig geschlossenes Kaliglasrohr gefüllt, mit 20,0 Zinkstaub überschichtet und im geneigt gestellten Verbrennungsofen $^3/_4$ Stunden lang auf dunkle Rotglut erhitzt. Der farblose, dünnflüssige, übelriechende Vorlauf wird mit Fließpapier aus dem Rohrende entfernt. Später erfüllt sich das Rohr mit schweren, gelben Dämpfen und es destillieren 3,5 bis 3,7 g des Binaphtyls in gelben Tropfen in das vorgelegte Probeglas,

wo sie sofort zu einer braunen Masse erstarren. Gegen Ende der Reduktion bedecken sich die kühleren Innenwände mit dünnen farblosen Tafeln von sublimiertem Naphtalin. Die Ausbeute war bei Verwendung eines kurzen breiten Rohres besser als bei einem engen, weil die Dämpfe einen kürzeren Weg zurückzulegen hatten und in geringerem Maße der Verkohlung anheimfielen. Auch erwies sich ein großer Zinküberschuß, rasches Anheizen auf dunkle Rotglut und Schrägstellen des Ofens als vorteilhaft.

Reinigung: Das rohe αα-Binaphtyl ist eine halbfeste, braune Masse, die zerschnitzelt und in der Reibschale zweimal mit kaltem Alkohol verrieben wurde, um das beigemengte $C_{10}H_8$ herauszuwaschen.

Der getrocknete, geruchlose Rückstand wurde in Benzol gelöst und von mitgerissenem Zn+ZnO abfiltriert. Die eingeengte heiße Benzollösung wurde mit einer kaltgesättigten filtrierten Lösung von Pikrinsäure in Benzol zusammengeschüttet. Das Doppelsalz: $C_{20}H_{14}$, $2C_6H_2(NO_2)_3OH$ fällt sofort in **gelben,** gut ausgebildeten Kristallen aus, die beim Erkalten auffallenderweise **rot** werden. Beim Auflösen in warmem Benzol dissoziiert das Doppelsalz in seine Komponenten, fügt man etwas Pikrinsäurelösung zu, so fällt es wieder gelb aus und rötet sich später. (Vorangehen der unbeständigen Form vor der beständigen, ähnlich wie bei HgJ_2).

Das umkristallisierte Doppelsalz wurde durch Natronlauge zersetzt, das zurückgebliebene αα-Binaphtyl mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus heißem Benzol durch Zuträufeln von Ligroïn zweimal umkristallisiert.

Erst nach dieser Behandlung zeigt es den richtigen Schmelzpunkt F.P: 154—155° C und bildet gelbe, grünstichige Rhomboëder.

Darstellung des αα-Binaphtols aus α-Naphtol.

Ich stellte das αα-Binaphtol anfangs nach der Bereitungsvorschrift von Dianin[1]), die leider nur in den russischen Akademieberichten niedergelegt und daher schwer

[1]) Ж **6,** 183.

zugänglich ist, dar und erhielt trotz verschiedener Abänderungs-Maßnahmen immer grauviolette Schmieren, die nicht kristallisieren wollten.

Später (bei der Wiederaufnahme dieser Untersuchung im Basler Univ. Lab.) änderte ich dieses Verfahren in einigen Einzelheiten ab und erhielt durch ein umständliches Extrahieren (behufs Entfernung von α-Naphtol und Naphtylenoxyd) und Umkristallisieren aus einem zwischen 300° und 330° siedenden Vaselinöl das αα-Binaphtol in gelblichweißen, zwischen 296° und 300° schmelzenden Kristallen. Beschreibung dieses Verfahrens siehe ff. S.

Untersuchung der Zinkstaubreduktionsprodukte des αα-Binaphtols.

Bei dieser Destillation wurde die Apparatur, die Substanzmengen sowie die Art der Behandlung genau so gewählt, wie bei der S. 66 beschriebenen Darstellung des αα-Binaphtyls,

Ich erhielt das Reduktionsprodukt in Form eines hellgelben, trüben Dampfes, der aber an den glühenden Rohrwänden eine teilweise Verkohlung erlitt, weil er viel weniger flüchtig ist, als der Dampf des αα-Binaphtyls.

Um diesen Übelstand zu beheben, ließ ich weiterhin vor und während des Glühens einen lebhaften H-Strom durch den Apparat streichen, der die Destillationsprodukte in die Vorlage führte und erzielte so:

Als Vorlauf: eine kleine Menge einer gelblichen, dünnen widerlich-teerähnlich riechenden Flüssigkeit. (Vorlage gewechselt).

Als Mittelfraktion: einige Tropfen ($1\frac{1}{4}$ g aus je 5 g) einer tiefgelben, dicken Flüssigkeit, die zum Teil schon im kühleren (horizontalen) Rohrteil zu einer gelbbraunen halbfesten, naphtalinartig riechenden Masse erstarrte.

Als Nachlauf: Naphtalin, das in Form dünner schillernder Blättchen in der Vorlage sublimierte.

Die Mittelfraktion wurde durch Verrühren mit Aether vom Naphtalin befreit, durch Lösen in Benzol und filtrieren

vom Zn+ZnO geschieden. Das Filtrat hinterließ beim Verdampfen einen halbfesten, klebrigen Rückstand, der nicht kristallisieren wollte. Ebenso fiel das Pikrinsäure-Doppelsalz schmierig aus

In der Absicht, die Schmieren zu entfernen, extrahierte ich den Rückstand der Benzollösung mehrmals mit siedendem Ligroïn (Waschligroïn aufbewahrt.) Der feste, trockene in Ligroïn unlösliche Bodensatz ließ sich nunmehr aus Benzol umkristallisieren, und ergab hellgelbe, geruchlose Blättchen von quadratischer Form, (**Substanz A**) deren Schmelzpunkt bei fortgesetzter Reinigung weit über die Schmelztemperatur des zu erwartenden ββ-Binaphtyls stieg.

F.P: 1) Best.: 220—222°, 2) 238—240°, 3) 265—266°
4) „ 266—267°, 5) 267°

Diese Kristalle A erwiesen sich leichtlöslich in Benzol, wenig löslich in **Ligroïn**, besser löslich in Alkohol und Eisessig. Alle Lösungen zeigen hellblaue Fluoreszenz, die nach wiederholtem Umkristallisieren nicht nachlässt.

Verhalten gegen konzentrierte H_2SO_4: In der Kälte purpurrote Lösung, beim Erhitzen keine Veränderung, auf Wasserzusatz hellgelbe Färbung.

Verhalten gegen konzentrierte HNO_3: In Eisessiglösung mit einigen gtt. HNO_3 versetzt und erwärmt; weinrote Färbung und Ausscheidung eines roten kristallisierten Nitrokörpers der in Eisessig sehr wenig löslich ist.

Mit Pikrinsäure: krustig kristallisierendes Doppelsalz, das beim Wiederauflösen in Benzol in seine Bestandteile zerfällt und eine gelbe, blau fluoreszierende Lösung gibt.

Durch Zufügen von Pikrinsäurelösung wird es wieder ausgefällt. Unter dem Mikroskop: braunschwarze feine Nadeln. Im Kapillarrohr bei 150° beginnende Zersetzung (Röhrchen färbt sich gelb v. sublimierter Pikrinsäure), der Rest der Substanz schmilzt bei 208—210°.

Da diese Substanz A also mit dem gesuchten ββ-Binaphtyl nicht identisch sein konnte, beschränkte ich mich auf die (vorstehend wiedergegebene) Feststellung seiner Eigenschaften und untersuchte nunmehr das Waschligroin,

mit dem ich die ihr anhaftenden klebrigen Nebenprodukte entfernt hatte. Das Ligroïn wurde im Wasserbad abdestilliert, der zähe Rückstand mit kaltem Aether gewaschen und mehrmals aus einem Gemenge aus Alkohol und Ligroïn umkristallisiert. Bei fortgesetzter Reinigung wurde die blaue Fluoreszenz geringer, der Schmelzpunkt stieg auf 183—185°; leider mußte ich mich bei dieser fraktionierten Kristallisation mit minimalen Substanzmengen begnügen.

Als Ergebnis von 6 Destillationen die gemeinsam gereinigt wurden, erhielt ich 0·1147 g eines Stoffes B, in gelben Täfelchen von rhombischer Gestalt.

Die damit durchgeführte **Analyse** ergab:

0·1147 g Substanz lieferte 0·3908 g CO_2 und 0·0528 g H_2O

gefunden: 93·1% C und 5·12% H

für $C_{20}H_{14}$ berechnet: 94·5% C und 5·5 % H

Dieser Analyse zufolge liegt hier **ein Binaphtyl** in etwas unreiner Form vor.

Die Schmelzpunkte der 3 genau bekannten Dinaphtyle betragen

	αα-Binaphtyl	**αβ-Binaphtyl**	**ββ-Binaphtyl**
F.P:	160° corr.	79—80°	187° (nach Beilst. II. 184—185°)
Aussehen:	Blättchen aus Alk.	sechsseit. Tafeln in Ligr. leicht löslich	blau fluoreszierende rhomb Tfln. a. Benzol

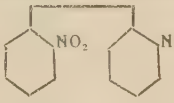
Anmerkung: Außer diesen hat Watson-Smith[1]) im Jahre 1877 durch Destillation von Naphtalin mit $SbCl_3$ ein viertes oder Isobinaphtyl vom F.P: 250—255° dargestellt, dessen Konstitution nicht bekannt ist.

Die obenbesprochene Substanz B kann demnach sowohl nach ihrer Zusammensetzung, als auch nach ihrem Schmelzpunkt, ihren Löslichkeitsverhältnissen, ihren Fluoreszenzerscheinungen nur mit dem **ββ-Binaphtyl** identisch sein.

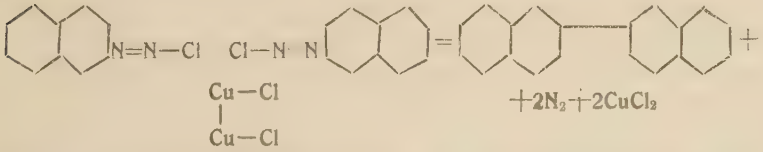
Um diesen Identitätsnachweis zu vervollständigen, suchte ich nunmehr zur gleichen Substanz auf einem andern Wege, unter Anlehnung an ein von Prof. P. Ullmann[2]) gefundenes Verfahren zu gelangen.

[1]) B. 10, I. 1272, II. 1603. [2]) DRP: 126.961.

Versuche zur Darstellung von ββ-Binaphtyl aus diazotiertem β-Naphtylamin.

Während Diazochloride beim Eintragen in **heisse** Cu_2Cl_2-Lösung nach Sandmeyer das betreffende Arylchlorid in sehr guter Ausbeute (also ohne Nebenreaktionen) geben, fand Ullmann[1]), daß manche Amine (wie) in stark salzsaurer Lösung diazotiert und mit einer **kalten** Lösung von Cu_2Cl_2 in konzentrierter Salzsäure verrührt, ein Gemisch ergeben: bestehend aus wenig Chlorsubstitutionsprodukt (hier), während der Hauptsache nach durch den Eintritt einer Kernebindung eine Biphenyl- resp. Binaphtyl-Verbindung (hier  = 22′ Dinitrodiphenyl) entsteht.

Wenn sich nun diazotiertes β-Naphtalin mit Kupferchlorür im gleichen Sinne zur Reaktion bringen ließe, so müßte das resultierende Binaphtyl gemäß der Reaktionsgleichung:



seine Kernebindung jedenfalls in ββ besitzen, also mit dem Reduktionsprodukt des αα-Binaphtols identisch sein.

I. Versuch.

14,0 gepulvertes β-Naphtylamin ($\frac{1}{10}$ Mol) wurden mit 200,0 Wasser bis auf ca. 70° C erhitzt, 10 cm^3 konzentrierte Salzsäure (d. i. die Hälfte der theoret. Menge) zugesetzt und unter Rühren bis zur völligen Lösung weitererwärmt. Sodann die restlichen 10 cm^3 HCl zugefügt und rasch durch Eis abgekühlt. Das Chlorhydrat scheidet sich in feinen, weißen

---

[1]) Centralbl. 1902, I. 44.

Kristallen, die sich für die Diazotierung eignen, aus. Dieser dünne Kristallbrei wurde bei 0° mit 50 cm³ doppeltnormaler Nitritlösung (140,0 $NaNO_2$ im l enthaltend) diazotiert und rasch durch ein mit Eis gefülltes Filter filtriert.

Anderseits wurden 20,0 festes Cu_2Cl_2 ($\frac{1}{10}$ Mol.) mit 100,0 konzentrierter Salzsäure bis zur Lösung erwärmt und eisgekühlt.

Nun wurde **die Diazolösung** in dünnem Strahl unter Rühren **in die Kupfersalzlösung** eingeschüttet.

Der entstandene orangerote Brei wurde auf dem Nutschfilter rasch von der grünen Kupfersalzlösung befreit und der sehr voluminöse Rückstand mit 500,0 Wasser gekocht. Unter starker N-Entwicklung ging er im heißen Wasser in eine braune undurchsichtige Flüssigkeit über, die sich am Boden absetzte und beim Auskühlen zu einer grauschwarzen kristallinischen Masse erstarrte, die auffallend nach Petroleum roch.

Letztere wurde mit Wasserdampf destilliert. Innert drei Stunden gingen nur $2\frac{1}{4}$ g einer hellgelben Masse in die Vorlage über, die zu kleinen Kügelchen von kristallinischem Gefüge und schwachem Geruch erstarrte. Beim Umkristallisieren aus Alkohol bilden sich ungemein große, durchsichtige und schmiegsame Blätter, die sich an die Wand des Reagenzglases anlegen und durch Schütteln nicht aufgewirbelt werden können. Schmelzpunkt 56° C. Diese Substanz wurde auf Grund eines Mischschmelzpunktes als **β-Chlornaphtalin** erkannt.

Bei der Wasserdampfdestillation blieben 13,0 einer graubraunen geschmolzenen Masse als nichtflüchtig zurück. In Benzol gelöst, mit Azethylenruß entfärbt, filtriert und eingeengt gab sie schöne hellgelbe Kristalle, sechsseitige längliche Blättchen, leicht löslich in Benzol, wenig löslich in Alkohol, unlöslich in Wasser, löslich in konzentrierter H_2SO_4 mit violetter Farbe. In der Eprouvette trocken erhitzt gibt sie ein hellgelbes Sublimat, das nach dem nochmaligen Umkristallisieren den F.P: 201—202 zeigt. (ββ-Binaphtyl F.P=187°.)

Das Pikrinsäuredoppelsalz ist **gelb** und undeutlich kristallisiert; dasjenige des ββ-Binaphtyls hingegen **braun**. Keine Fluoreszenz.

Diese Substanz weicht demnach in fast allen Eigenschaften von den für das ββ-Binaphtyl festgestellten ab und ist mit ihm nicht identisch.

Da nun Bromide häufig ihr Brom leichter austauschen, resp. abgeben, als Chloride, so wiederholte ich denselben Versuch mit Cu_2Br_2.

II. Versuch.

In die aus 14,0 β-Naphtylamin auf die bei Versuch I beschriebene Weise dargestellte Diazolösung wurde unter Eiskühlung eine Lösung von 20,0 Cu_2Br_2 in 100,0 kz. HBr-säure eingeschüttet.

Letztere Lösung war bereitet worden durch Einleiten von gasförmigem HBr (aus rotem Phosphor + Brom + Wasser) in einen Kolben, der 100,0 Wasser und 8,0 Kupferschnitzel enthielt und eintägiges Abstehenlassen, bis die grüne Farbe der Lösung einer rein gelben gewichen war.

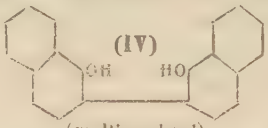
Der ausgeschiedene braunrote Niederschlag wurde ebenso wie bei Versuch I behandelt und lieferte bei der Wasserdampfdestillation 3¾ g einer sehr leicht schmelzenden Substanz, die nach dem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol auf Grund ihres Schmelzpunktes (59° C) und einer qualit. Brombestimmung als **β-Bromnaphtalin** erkannt wurde.

Aus dem Destillationsrückstand konnte wieder die bei 201—202° schmelzende Substanz in gelben, sublimierbaren Kristallen isoliert werden.

Diese beiden Versuche ergaben demnach, daß das β-Naphtalindiazochlorid nicht imstande ist, sein Cl-Atom an Kupferchlorür abzugeben, daß es vielmehr unter Stickstoffabspaltung nach Sandmayer in β-Chlornaphtalin und in ein (oder mehrere) Nebenprodukte zerfällt, die von dem ββ-Binaphtyl, das angestrebt war, grundverschieden sind. Damit war die vorliegende Untersuchung an einem „toten

Punkt" angelangt, ich mußte von der zuletzt eingeschlagenen Methode, die Erfolg versprochen hatte, wieder abgehen.

Herrn Prof. Friedländer verdanke ich den Rat, in der Literatur eine der Azoverbindungen aufzusuchen, die die zu beweisende Formel



(IV)

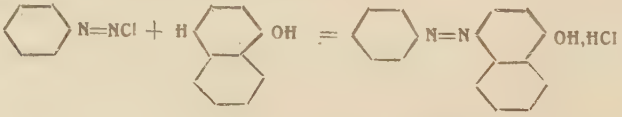
(αα-Binaphtol)

bereits als Atomkomplex enthalten, und von dieser Verbindung aus entweder durch Abbau zu dem Stoff der Formel IV zu gelangen, oder aber daraus durch Substitution eines der bekannten αα-Binaphtolderivate herzustellen. Aus der Identität der so entstandenen Produkte sollte dann die Richtigkeit der Formel IV für das αα-Binaphtol gefolgert werden.

Ein dementsprechender Azokörper von feststehender Konstitution bot sich mir in einem von Witt und Dedichen[1]) beschriebenen Benzoldisazo-αα-Binaphtol.

Versuche mit Benzoldisazo-αα-Binaphtol.

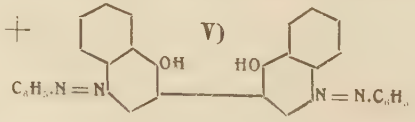
Witt und Dedichen publizierten in den Berichten eine Abhandlung: „Studien über das Anilinazo-α-Naphtol und seine Derivate." Sie stellten dieses Präparat durch Zuschütten von Diazobenzolchlorid zu einer alkoholischen α-Naphtollösung dar. Bildungsgleichung:



salzs. Benzolazo-α-Naphtol
blauschwz. Kristalle, F.P: 206°

Durch $FeCl_3$ oxydierten sie dieses zu einem karminroten Disazofarbstoff (Formel V)

$$2\ C_6H_5N{=}N.C_{10}H_6OH + 2\,FeCl_3 = 2\,FeCl_2 + 2\,HCl +$$

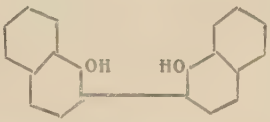


[1]) B. 30, III, 2655.

also einem Benzoldisazo-αα-Binaphtol, für das die Autoren durch Reduktion mittelst Zinnchlorür und Salzsäure den Nachweis der Stellung erbracht haben.

Wenn nun das bei 300° schmelzende αα-Binaphtol nicht die bisher gebräuchliche Formel

sondern die Formel



hat, so muß daraus, da die p-Stelle zur OH-Gruppe frei ist, derselbe Azofarbstoff (Formel V) erhalten werden, den man überdies an seinem bei 264—265° schmelzenden Azetylderivat genau erkennen kann.

Ich habe deshalb zunächst die Arbeit Witt's genau nachgearbeitet und den Farbstoff sowie seine Azetylverbindung in ziemlich reiner Form erhalten.

Anderseits habe ich in eine Lösung von 5,0 αα-Binaphtol [nach dem Verfahren von Dianin dargestellt] in 100 g Alkohol eine aus 3·4 g Anilin bereitete Diazolösung eingeschüttet. Es schied sich ebenfalls ein roter Farbstoff aus, den ich aus Benzol umkristallisierte. Er löste sich in konz. H_2SO_4 mit **rot**violetter Farbe, Witt's Farbstoff (V) hingegen mit violetter Farbe.

Der äußere Habitus der beiden Azetylprodukte stimmt überein, sie sind in Benzol und Eisessig leicht löslich und kristallisieren daraus in orangeroten, seidenglänzenden, feinen Nadeln.

Die Schmelzpunkte hingegen stimmten nicht.

Witt's Azetylprodukt hat F.P: 264—265°

der von mir dargestellte Stoff sintert bei 251°

und schmilzt bei „ 254—255°

Diese Verschiedenheiten in der Farbe der Schwefelsäurelösung und in den Schmelztemperaturen waren allem Anschein nach den Verunreinigungen meiner Substanz zuzuschreiben und ich beschloß, den Versuch unter Verwendung

eines vollkommen gereinigten αα-Binaphtols und unter genauer Einhaltung der Verbindungsgewichte zu wiederholen.

Da ich den Grund für die unvollkommene Übereinstimmung in den Eigenschaften der in Wien zuletzt bearbeiteten Farbstoffe nur der Unreinheit meines Präparates zuschreiben konnte, so ging ich in Basel zunächst an die Herstellung eines möglichst reinen Ausgangsmaterials.

Verbesserte Darstellung des αα-Binaphtols.

40,0 reinstes α-Naphtol (medicinale) werden fein gepulvert und in 6 Liter kochenden Wassers durch Rühren möglichst rasch zur Lösung gebracht. Längeres Kochen an der Luft verursacht Braunfärbung und Oxydation.

Diese kochende Lösung wird in einen großen Glasballon (Demyohn), der 19 Liter kaltes Wasser enthält unter vorsichtigem Durchmischen eingeschüttet. Erst wenn dieses Gemenge auf Zimmertemperatur abgekühlt ist (was 4—5 St. dauert), wird portionenweise mit einer erkalteten Lösung von 46,0 sublimiertem Ferrichlorid in 250,0 Wasser versetzt, wobei man nach jedesmaligem Zusatz fest durchschüttelt. Es fällt hiebei ein grobflockiger Niederschlag aus, dessen Farbe aus weiß in grünlich, dann bei weiterem $FeCl_3$-Zusatz über rosarot und **violettrosa** in dunkelviolett übergeht

Man hört mit dem Zusatz von $FeCl_3$ auf, sobald der Niederschlag eine hellviolett-rosa Färbung angenommen hat. Stellt man nun den Demyohn auf ein hohes Pult so kann man den Inhalt durch einen Knieheber mit einstellbarer Klemmschraube automatisch auf ein Koliertuch fließen lassen und erspart das sehr langwierige Filtrieren.

Der feuchte Niederschlag wird dreimal nacheinander mit je 1 $\frac{1}{2}$ Liter Wasser in einer großen Schale ausgekocht, wobei die Hauptmenge des unveränderten α-Naphtols in Lösung geht.

Der geruchlose Rückstand nimmt während des Trocknens im Schrank weißlichgraue Farbe an.

Gewicht trocken: 28,0 aus 40,0 d. i. 70% der Theorie.

Fein zerrieben wird der Stoff nun in einem Soxhletextractor 3 Stunden lang mit 60,0 Tolnol ausgezogen. Man erzielt so eine viel vollkommenere Entfernung des Naphtylenoxyds (das auch in Benzol sehr wenig löslich ist) als wenn man nach der Vorschrift von Dianin[1]) dreimal mit Benzol auskocht und vermeidet auch die beim Kochen an der Luft eintretende Braunfärbung.

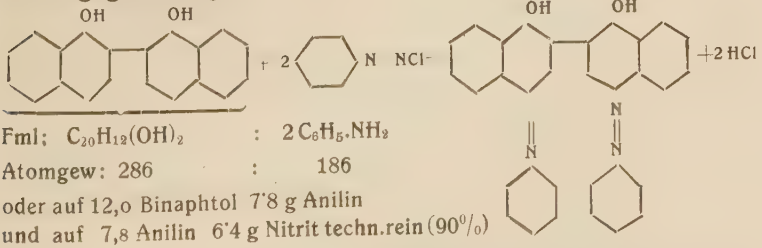
Als einziges Kristallisationsmittel, das dieses unreine Binaphtol in der Hitze leicht löst und beim Erkalten gut kristallisiert wieder ausscheidet, während die Nebenprodukte gelöst bleiben, erkannte ich nach vielen fruchtlosen Vorversuchen das Vaselineöl. Allerdings ist es hiebei nicht zu vermeiden, daß ein Teil des Binaphtols (15—20%) durch die Hitze verkohlt wird, die Hauptmenge aber kristallisiert daraus in gelblichweißen, gut ausgebildeten Kristallen aus, die mit Ligroïn gewaschen werden.

Ausbeute: 19—20 g

Da der Schmelzpunkt von 300° C noch nicht erreicht war, wurden diese Kristalle nochmals aus Alkohol, mit einem kleinen Zusatz von Salzsäure umkristallisiert. Die Lösung in reinem Alkohol, ebenso wie die in Benzol bräunt sich nämlich an der Luft und die Kristalle werden dunkelgrau, eine Spur HCl behebt diesen Übelstand.

Azofarbstoff aus αα-Binaphtol und Diazobenzolchlorid.

Bildungsgleichung



Fml: $C_{20}H_{12}(OH)_2$: $2\,C_6H_5.NH_2$

Atomgew: 286 : 186

oder auf 12,0 Binaphtol 7·8 g Anilin

und auf 7,8 Anilin 6·4 g Nitrit techn. rein (90%)

Es wurden demnach 7·8 g durch Destillation gereinigtes Anilin in konz. Salzsäure unter Zusatz von 20,0 Wasser

[1]) Dianin, Journal d. russ. ch. Ges. 6, 183.

gelöst, und die nur von außen mit Eis gekühlte Lösung durch Zutropfen von 6,4 g Nitrit in 20,0 Wasser gelöst, abgekühlt und diazotiert. Diese Diazolösung wurde sodann in eine vorher bereitete eiskalte Lösung von

12,0 reinem αα-Binaphtol in
180,0 Alkohol unter Umrühren eingeschüttet.

Die Mischung färbt sich sofort dunkelrot und es beginnt ohne N-Entwicklung die Ausscheidung eines dunkelroten Farbstoffes, der die ganze Flüssigkeit erfüllt. Er wird nach 1 Stunde abgesaugt, mit Wasser gewaschen, mit Alkohol ausgekocht und getrocknet. Der Farbstoff ist in Wasser, ebenso in wässeriger konz. Na-lauge total unlöslich, in alkoholischer KOH hingegen löst er sich mit tiefroter Farbe auf.

Kochender Alkohol wird davon zwar schwach rosarot gefärbt, aber es geht keine messbare Menge in Lösung. (Alles das stimmt mit Witt's Angaben überein.) Nach dem Auskochen mit Alkohol zeigt er SmP: 231—233°
der Witt'sche Fbstoff aus α-N'ol | Diazobzlchlorid „ 245 – 246°

Da das sonstige physikalische Verhalten beider völlig übereinstimmte, konnte die Differenz in den Schmelzpunkten nur von Verunreinigungen herrühren.

Nun kann aber der Farbstoff wegen seiner totalen Unlöslichkeit durch Umkristallisieren nicht gereinigt werden und ich war bemüssigt, ihn in sein lösliches und leicht zu reinigendes Acetylprodukt zu verwandeln.

Acetylverbindung des Azo-Farbstoffes.

2,0 dieses Azofarbstoffes wurden scharf getrocknet und fein gepulvert, mit
3,0 vollständig entwässertem Na-azetat in
30,0 redestilliertes Essigsäureanhydrid eingetragen.

Das Ganze wurde unter dem Rückflusskühler 4 Stunden lang bei schwachem Sieden erhalten.

Beim Erkalten erstarrt die rötlichbraune Flüssigkeit infolge des ausgeschiedenen $CH_3.COONa$.

Kristalle wurden abgesaugt, ein Teil geht beim Befeuchten sofort in Lösung.

Filtrat wurde auf die Hälfte eingeengt und in eine Kristallisierschale gegossen. Langsam fällt der Azetylkörper in orangefarbenen, seidenglänzenden Nadeln aus.

Nach dem Auswaschen mit **wenig** Alkohol wurden die Kristalle aus Toluol umkristallisiert und zeigen den Schmelzpunkt 262—263°

Witt's Azetylprodukt Smp: 264—265°

Die endgültige Feststellung der Identität der beiden Farbstoffe und der daraus bereiteten Azetylverbindungen wurde mir durch die Güte des Hrn. Geheimrat Prof. Dr. Witt erleichtert, der mir auf meine Bitte eine kleine Menge von jedem der beiden Präparate übersendete

Diese Proben verwendete ich zur Durchführung einiger Misch-Schmelzpunkts-Bestimmungen, indem ich in einem Schmelzpunktsapparat nach Dienstkoch **gleichzeitig:**

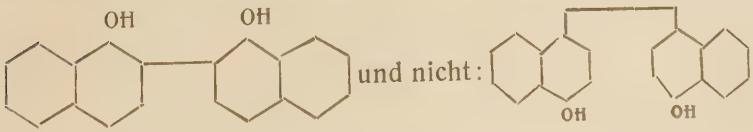
1. ein gleichteiliges, feingepulvertes Gemenge aus dem Witt'schen und meinem Azetylkörper und
2. die reine Witt'sche Azetylverbindung langsam erhitzte.

Ich erhielt Schmelzpunkt des Gemenges 1: 262—263°

„ des reinen Stoffes 2: 264°

Die Differenz von 1—2° kann als belanglos erachtet werden, denn bei Anwesenheit nicht identischer Stoffe wird der Schmelzpunkt erfahrungsgemäß um 20—30° erniedrigt.

Somit wurde die Identität der beiden Farbstoffe und in sinngemäßer Folge die Konstitutionsformel:



für das αα-Binaphtol nachgewiesen.

VITA.

Geboren zu Brünn in Österreich am 29. Februar 1876, besuchte ich die 5-klassige Volksschule an der Kronprinz-Rudolfs-Bürgerschule zu Brünn, absolvierte das 4-klassige Untergymnasium am II. deutschen Staatsgymnasium, hierauf die k. k. Landesoberrealschule zu Brünn, woselbst ich am 13. Juli 1896 die staatsgültige Maturitätsprüfung ablegte.

Am 18. Oktober 1896 wurde ich als ord. Hörer der chemischen Abteilung an der k. k technischen Hochschule zu Wien immatrikuliert und legte daselbst am 15. Juli 1901 das Staatsexamen ab.

Im Herbst 1901 wurde mir eine Lehrstelle für Chemie und Naturgeschichte am Wiener Militärbildungs-Institute übertragen, die ich durch 5 Jahre innehatte.

In den Jahren 1904-06 arbeitete ich am chem. Laboratorium des k k. techn. Gewerbemuseums zu Wien meine Dissertationsarbeit aus, die ich sodann im Studienjahr 1906—07 als ord. Hörer der Universität Basel zum Abschluß brachte.